


From the
Hazel
Department
STANFORD

Der
elektrische Ofen

von

Henri Moissan,
Professor an der École Supérieure de Pharmacie in Paris. Mitglied
der Académie des Sciences etc. etc.

Autorisierte deutsche Ausgabe
übersetzt
von
Dr. Theodor Zettel.

Mit 42 in den Text gedruckten Abbildungen.



Berlin W. 1897.
Fischers technologischer Verlag
M. Krayn.

Die Versuche zur Herstellung dieses neuen Acetylengas-Entwicklers im Grossen sind sehr gut ausgefallen, und die Verwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken scheint günstige Resultate zu liefern.

Ich glaube gezeigt zu haben, dass dem Chemiker in diesem neuen Gebiete der hohen Temperaturen, welches in geeigneter Weise zuerst von Siemens und Hutington betreten worden war, eine gewaltige Zahl neuer Erscheinungen und unerwarteter Versuche erschlossen wird. Man darf sich indes nicht der Ansicht hingeben, dass diese Untersuchungen sehr leicht sind. Die mit Hülfe des von mir beschriebenen Modells des elektrischen Ofens angestellten Experimente sind freilich nicht schwer auszuführen. Was aber nach dem Erhitzen im Tiegel zurückbleibt, ist nicht immer bequem zu untersuchen. Die Trennung der entstandenen Produkte ist oft sehr mühsam, die Analyse mancher Verbindungen ist schwierig und langwierig. Erst nach oftmaliger Wiederholung desselben Versuches und nach vielen zweifelhaften Analysen gelangt man zu einem einwandfreien Resultat.

Dies ist übrigens bei allen Untersuchungen der Fall, jede noch so fruchtbare Methode muss sich auf Arbeit und Ausdauer stützen können.

Es ist mein sehnlichster Wunsch, dass dies Werk nur ein Anfang sei, und dass die Bedeutung der neuen Methode durch neue Forschungen erwiesen, und so eine zweite Auflage notwendig werde. Was mich betrifft, so will ich mein Möglichstes dazu thun.

Herr Dr. Th. Zettel, welcher mehrere Monate in meinem Laboratorium gearbeitet und einer Anzahl meiner Versuche beigewohnt hat, besorgte bestens die Übersetzung des Werkes; Herr Krayn wendete grosse Sorgfalt an die Ausstattung dieser deutschen Ausgabe; es ist mir eine angenehme Pflicht, beiden Herren meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Henri Moissan.

Paris, 10. April 1897.

Vorwort zur französischen Ausgabe.

Nach vielen tastenden Versuchen gelangte ich bei der Erforschung der Phosphorfluorverbindungen dazu, das Fluor zu isolieren und gedachte die so energischen Reaktionen dieses Elementes zur Darstellung von krystallisiertem Kohlentoff nutzbar zu machen.

Zuerst zeigte sich, dass leicht zwei gasförmige Fluorkohlenstoffverbindungen erhalten werden könnten, die aber bei ihrer Zersetzung in der Wärme nur amorphen Kohlenstoff lieferten.

Wenn auch diese Fluorverbindungen das erwartete Resultat nicht ergaben, so wurde ich doch durch dieselben dazu bewogen, die systematische Erforschung der drei Varietäten des Kohlenstoffs in Angriff zu nehmen und die Modalitäten zu untersuchen, unter welchen die eine in die andere übergehen könnte.

Bald erkannte ich, dass bei der Entstehung von krystallisiertem Kohlenstoff der Druck mitwirken müsste und benützte die Volumvergrösserung, die eintritt, wenn rohes Gusseisen vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, um einen sehr starken Druck zu erzeugen.

Dies geschieht bei 1000°; da ich aber viel Kohlenstoff in dem geschmolzenen Eisen lösen wollte, so musste ich eine höhere Temperatur zu erreichen trachten, und so entstand mein elektrischer Ofen.

Es ist dies ein Laboratoriumapparat, der sich allen Verhältnissen anzupassen vermag, und der mir einfach und bequem

erscheint. Immerhin leistete er mir grosse Dienste bei Gelegenheit der Versuche zur Herstellung künstlicher Diamanten und zur Erweiterung unserer Kenntnisse der Chemie der hohen Temperatur.

Die mit Hüfe dieses Apparates erhaltenen Resultate will ich in diesem Bande zum besseren Verständnis ihrer Bedeutung gesammelt niederlegen.

Was ich aber in diesen Kapiteln nicht ausdrücken kann, das ist das freudige Gefühl, welches mich bei der Verfolgung dieser Untersuchungen beseelte. In einem neu erschlossenen Gebiete vorwärts zu dringen, sich nach allen Seiten hin frei zu fühlen und allenthalben neue Probleme auftauchen zu sehen, das schafft ein Glücksgefühl, welches nur diejenigen, die das bittere Vergnügen der Forschung kennen, ganz zu würdigen verstehen. Und bei der Niederschrift dieses Werkes konnte ich die zahlreichen und frohen Stunden der Arbeit wieder durchleben!

H. Moissan.

INHALTSÜBERSICHT.

Das Werk zerfällt in vier Kapitel.

Das erste enthält die Beschreibung der verschiedenen Modelle elektrischer Öfen, welche zu unseren Untersuchungen dienten, und hierauf die Verwendung derselben zum Schmelzen und zur Verflüchtigung einiger feuerbeständiger Körper.

Das zweite Kapitel umfasst die Untersuchungen über die drei Kohlenstoffvarietäten: Amorpher Kohlenstoff, Graphit und Diamant.

Das dritte Kapitel behandelt die Darstellung einiger einfacher Körper im elektrischen Ofen und Untersuchungen über Chrom, Mangan, Molybdaen, Wolfram, Uran, Vanadin, Zirkonium, Titan, Silicium und Aluminium.

Das vierte Kapitel enthält die Forschungen über neue Reihen von Verbindungen, die Carbide, Silicide und Boride. Neu entdeckte Körper werden beschrieben, und ihre Darstellung, Eigenschaften und Analyse mitgeteilt. Besonders die Darstellung des Calciumcarbids bildete den Gegenstand neuer Untersuchungen, welche ausführlich wiedergegeben werden.

Zum Schluss folgen allgemeine Erörterungen.

Der elektrische Ofen.

ERSTES KAPITEL.

Beschreibung der verschiedenen Modelle elektrischer Öfen.

ALLGEMEINES.

Die in der Technik erreichten höchsten Temperaturen liegen zwischen 1700° und 1800°. In unseren Laboratoriumsöfen können wir auch mit Retorten-Kohle meist nur 1500° bis 1600° erhalten. Die Ausführung der Versuche begegnet unter diesen Verhältnissen bereits bedeutenden Schwierigkeiten, und den wissenschaftlichen Untersuchungen ist mit dem Schmelzpunkt der feuerfesten Erde und des Porzellans ein Ziel gesetzt.

Durch die Entdeckung des Sauerstoff-Gebläses von Henri Sainte-Claire-Deville und Debray wurden der chemischen Forschung grosse Dienste geleistet. Mit Hülfe dieses Apparates konnten nicht nur das Platin geschmolzen und affinirt und neue Legierungen erhalten werden, sondern man war auch im Stande, eine grosse Zahl von Problemen der Mineral-Chemie in ausgedehnterer und allgemeinerer Richtung zu verfolgen.

Dieser Apparat gestattet, bei Anwendung von Leuchtgas und

Sauerstoff eine Temperatur von ca. 2000° zu erreichen. Nach Violle liegt der Schmelzpunkt des Platins bei 1775°. Deville und Debray fanden bekanntlich, dass nur ungelöschter Kalk diesen hohen Hitzegraden Widerstand leistet.

Bei meinen Versuchen über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes war ich genötigt, Metalle einer noch höher als 2000° gelegenen Temperatur auszusetzen, und so entstand der Gedanke, mir die gewaltige Hitze des elektrischen Lichtbogens nutzbar zu machen.

Theoretisch war das Problem sehr einfach zu lösen; ein Lichtbogen von grosser Intensität war in einer möglichst kleinen Höhlung und in einer gewissen Entfernung von der zu erhitzenden Substanz zur Wirkung zu bringen. Die Schwierigkeit bestand nur darin, diese Absicht in bequemer und wenig kostspieliger Weise zur Ausführung zu bringen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Apparate sind die ersten dieser Art, die eine vollkommene Trennung der Wärmewirkung des Stromes von der elektrolytischen Wirkung ermöglichten.

Vor unseren Untersuchungen waren verschiedene Versuche gemacht worden, die grosse Hitze, die der elektrische Lichtbogen liefert, nutzbar zu machen. Besonders zu erwähnen ist hier eine Arbeit von Despretz betitelt: *Fusion et volatilisation des corps réfractaires. Note sur quelques expériences faites avec le triple concours de la pile voltaique, du soleil et du chalumeau*[1]. (*Schmelzprozess und Verflüchtigung feuerfester Körper. Einige Versuche, angestellt mit der Volta'schen Kette, dem Sonnenlichte und dem Gebläse.*) In der Folge gelangte Despretz dazu, die durch den Schliessungsbogen einer starken Batterie erzeugte Wärme für besondere Fälle auszunützen[2]; wir werden in den folgenden Kapiteln gelegentlich auf die von ihm erzielten Resultate hinweisen.

Bei den Versuchen von Despretz und einigen anderen ähnlichen wurden die zu untersuchenden Substanzen in den Bogen

[1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. XXVIII, p. 755 ; 1849.

[2]) Notes sur la fusion et la volatilisation des corps. *Comptes rendus*, t. XXIX, p. 48, 545, 712.

selbst gebracht. Hiebei betheiligen sich der Dampf des Kohlenstoffes und die meist nicht zu vernachlässigenden Verunreinigungen der Elektroden rasch an der Reaktion und verursachen oft eine bedeutende Komplikation der Versuchsbedingungen[1]).

Denselben Nachteil haben die zahlreichen Modelle von elektrischen Öfen für technische Zwecke, z. B. die Öfen von Siemens und Hutington, von Cowles, von Grabau und von Acheson.

Bei den ersten Modellen dieser Apparate wurde der Schmelztiegel von einer der Elektroden gebildet und der Strom gieng durch die zu schmelzende Masse hindurch, so dass schwer festzustellen war, welchen Antheil an der Reaktion die elektrische Wirkung des Stromes und welchen die durch den Bogen erzeugte Wärme hatte.

Ausserdem arbeiteten Siemens und Hutington[2]) in einem Kohletiegel. Da Kohle aber ein bedeutendes Wärmeleitungsvermögen besitzt so gieng durch Ausstrahlung ein grosser Theil der Wärme verloren, und hieraus erklärt sich, warum Siemens rohes Wolfram nur mit grossen Schwierigkeiten und in kleinen Mengen schmelzen konnte. In einem seiner englischen Patente erwähnt Siemens zwar, man könne eine Hülle aus ungelöschtem Kalk verwenden; er scheint aber nicht viele Versuche nach dieser Richtung angestellt zu haben, sonst hätte er den Unterschied in den Resultaten bemerken müssen.

Nichts destoweniger darf man nicht vergessen, dass Siemens und Hutington die erste Anwendung eines elektrischen Ofens in der Praxis zu danken ist.

Der Ofen von Cowles entspricht den technischen Zwecken, für welche er construirt worden war, ganz gut, unterliegt jedoch auch denselben Einwänden wie der von Siemens.

[1]) Die durch Verunreinigungen der Elektroden verursachte Reaktion gewinnt um so mehr an Bedeutung, da man nur mit geringen Mengen Substanz und während sehr kurzer Zeit arbeitet.

[2]) SIEMENS und HUTINGTON. Sur le fourneau électrique. *Association britannique*, Southampton, 1883 und *Ann. de ch. et de phys.*, t. XXX, p. 465 ; 1883.

Bei dem Ofen von Acheson dient ein innerer Kern aus Graphit, der sich inmitten der Reaktionsmasse befindet, als Leiter und theilt den Strom, indem anfangs eine grosse Zahl kleinerer und verschieden starker Lichtbogen entstehen. Anstatt eines einzigen Lichtbogens erhält man einen Kurzschluss, dessen Heizkraft erst fünf Stunden nach Beginn des Versuches konstant wird.

Alle diese verschiedenen in der Industrie verwendeten Apparate waren unhandlich und wenig geeignet für die meisten Laboratoriumsversuche; auch konnte man nur selten Ströme verschiedener Intensität zum Betrieb derselben verwenden.

Im Gegensatze hiezu war es meine Absicht, ein Modell für einen elektrischen Ofen zu Laboratoriumszwecken, geeignet zu methodischen und allgemeinen Untersuchungen zu konstruiren.

Der Vortheil der in Folgendem beschriebenen Apparate liegt darin, dass der Bogen während der ganzen Dauer des Versuches gleichmässig bleibt und dass die Handhabung eine äusserst einfache ist.

Mein elektrischer Ofen ist ein Apparat für wissenschaftliche, nicht für technische Zwecke; deshalb darf man aus damit erhaltenen Resultaten keine Schlüsse auf die Gestehungskosten ziehen. In der Technik will man immer zu möglichst geringem Preise arbeiten und eine möglichst grosse Ausbeute erzielen, während der Gelehrte sich mit diesen Fragen nicht zu befassen hat. Mein Ziel war, in die kleinstmögliche Höhlung den stärkstmöglichen elektrischen Lichtbogen einzuschliessen, um so ein Temperaturmaximum zu erreichen. Zur besseren Erklärung meiner Versuche diene folgender Vergleich: Um ein Reservoir, welches undicht ist, mit Wasser zu füllen, genügt es, Wasser in viel grösserer Menge zuzuleiten als durch die Undichtigkeiten verloren gehen kann. Um andererseits die Verluste auf ein Minimum zu beschränken, muss man den Ofen aus einem Material mit möglichst geringem Wärmeleitungsvermögen herstellen. Dieser Anforderung entspricht der ungelöschte Kalk.

Als Beweis hiefür sei folgender Versuch angeführt: Die Decke des elektrischen Ofens besteht aus einer Kalkplatte von drei Centimeter Dicke, unter welcher der Bogen während zehn Minuten

geschlossen wird. Man kann hierauf diesen Kalkdeckel mit der Hand abheben; seine äussere Temperatur ist unverändert, während die innere Oberfläche über einige Quadratdecimeter aus geschmolzenem Kalk besteht und Drummond'sches Licht in einer für das Auge unerträglichen Stärke ausstrahlt.

Eine Kalkschicht von drei Centimeter Dicke hält also diese enorme Wärmeausstrahlung völlig auf.

Der elektrische Ofen, dessen wir uns bei unseren ersten Versuchen zur Herstellung der Diamanten bedienten, unterlag im Lauf der Zeit und mit der fortschreitenden Ausdehnung der zu bearbeitenden Fragen allmählichen Modifikationen; wir wollen in diesem Kapitel eine Reihe einfacher und praktischer Modelle beschreiben und zwar folgende:

1. Elektrischer Ofen aus ungelöschtem Kalk.
2. Elektrischer Ofen aus kohlensaurem Kalk für Schmelztiegel.
3. Elektrischer Ofen für Rohre.
4. Elektrischer Ofen für kontinuierlichen Betrieb.
5. Ofen mit mehreren Lichtbogen.

Zu unseren ersten Versuchen über die Art der Erhitzung durch den elektrischen Lichtbogen diente uns ein Gasmotor von vier Pferdekräften und eine kleine Dynamomaschine nach dem System Gramme, die einen Strom von 35 bis 40 Ampères und 55 Volts lieferte.

Mit stärkeren Strömen setzten wir unsere Untersuchungen fort im „Conservatoire des Arts et Métiers“, dessen Director, Herr Oberst Laussedat uns mit dankenswerter Bereitwilligkeit die Mittel seines schönen Institutes zur Verfügung stellte.

Wir konnten dort mehrere Jahre hindurch eine Dampfmaschine von 45 Pferdekräften und eine Edison-Dynamomaschine benutzen und einen Strom bis zu 440 Ampères und 80 Volts erhalten.

Als wir stärkerer Ströme bedurften, wendeten wir uns an die Industrie; Hr. Fontaine von der Société Gramme stellte uns eine seiner Dynamos, die von einer 100-pferdigen Maschine be-

trieben wurde, zur Verfügung. Später gestattete uns die „Compagnie des chemins de fer de l'Est" einen Strom von 60 bis 100 Pferdekräften zu benützen.

Als wir endlich unsere Experimente noch weiter führen wollten, forderte uns Herr Meyer, Director der Société Edison, in der liebenswürdigsten Weise auf, in der Beleuchtungs-Zentrale in der avenue Trudaine zu arbeiten, wo jeden Abend 2000 Pferdekräfte im Betrieb sind. Bei zahlreichen Versuchen haben wir davon 150 und sogar 300 Pferde für unsere Zwecke benützt; weiter zu gehen erschien überflüssig, angesichts des rein wissenschaftlichen Zieles, welches wir verfolgen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen aufrichtigsten Dank allen denen auszusprechen, die mir derartige technische Behelfe

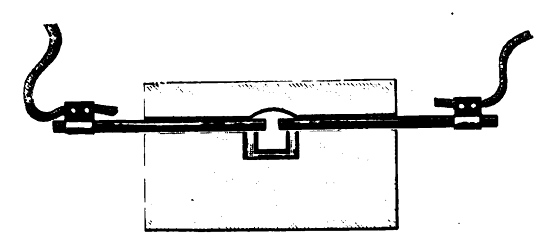


Fig. 1. — Schema des elektrischen Ofens.

zur Verfügung gestellt haben und hiedurch meine Mitarbeiter geworden sind.

Der elektrische Ofen aus ungelöschtem Kalk.

Unser erstes Ofen-Modell, welches der Académie des Sciences im Dezember 1892 vorgelegt wurde[1]), bestand aus zwei gut behauenen und auf einander gepassten Blöcken ungelöschten Kalkes. Der untere Block besitzt eine Längsrinne zur Aufnahme der beiden Elektroden und in der Mitte eine kleine Vertiefung zur Aufnahme der Substanz (Fig. 1). Diese Vertiefung kann mehr oder

[1]) Henri Moissan. Sur un nouveau modèle de four électrique. *Comptes rendus*, t. CXV, p. 988.

weniger tief sein; sie fasst eine wenige Centimeter hohe Schicht der Substanz, auf welche die Hitze des Bogens einwirken soll. Man kann auch einen kleinen Kohletiegel mit der zu erhitzenden Masse hineinsetzen. Der obere Block ist an der Stelle, die sich über dem Lichtbogen befindet, leicht gewölbt. Da der Kalk an der Oberfläche durch die Hitzewirkung des Stromes bald geschmolzen und schön geglättet wird, so erhält man eine Wölbung, die die ganze Hitze auf die kleine Vertiefung mit dem Tiegel zurückstrahlen lässt.

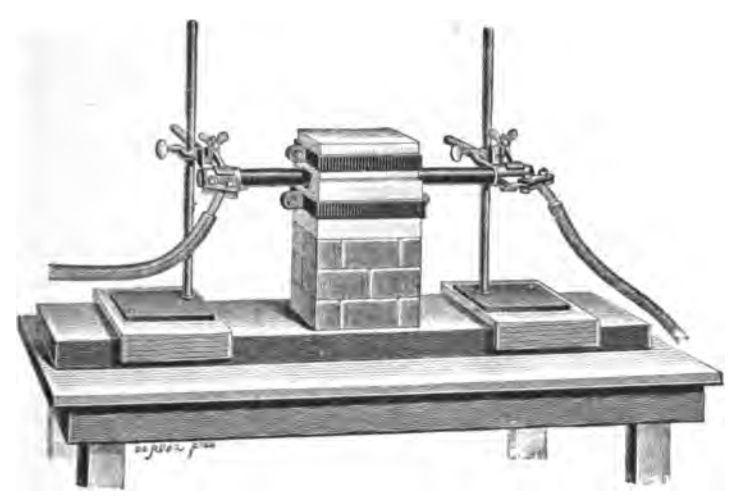


Fig. 2. — Elektrischer Ofen für Ströme von 70 Volts und 400 Ampères.

Die Elektroden sind leicht zu bewegen, entweder durch verstellbare Träger oder besser durch zwei Schlitten, die auf einer Unterlagsbohle hin und her verschiebbar sind (Fig. 2).

Dieser elektrische Ofen unterscheidet sich von den bis dahin verwendeten dadurch, dass die zu erhitzende Substanz mit dem Lichtbogen und dem Kohlenstoff-Dampf nicht in Berührung kommt. Es ist ein Reflex-Ofen mit beweglichen Elektroden. Auch dies letztere ist von Wichtigkeit, da man mit verschiebbaren Elektroden den Lichtbogen sehr leicht herstellen und nach Wunsch verlängern

oder verkürzen kann; mit einem Wort, die Durchführung der Versuche wird bedeutend erleichtert.

Einrichtung des Ofens. — Wie schon früher bemerkt, benutzten wir zu unseren ersten Experimenten eine kleine Gramme-Maschine, betrieben von einem Gasmotor mit vier Pferdekräften, die einen Strom von 35 bis 40 Ampéres und 55 Volts lieferte. Unter diesen Verhältnissen war der untere Kalkblock 16^{cm} bis 18^{cm} lang, 15^{cm} breit und 8^{cm} stark. Der obere Kalkblock, welcher den Deckel bildete, hatte dieselbe Oberfläche, war aber nur 5^{cm} bis 6^{cm} stark. Ein Apparat von dieser Grösse genügt noch für einen Strom von 100—125 Ampéres und 50—60 Volts.

Verwendet man Ströme von höherer Spannung, so ist es vortheilhaft, alle drei Dimensionen des Ofens um 2^{cm} oder 3^{cm} zu vergrössern. Mit Öfen von 22^{cm} bis 25^{cm} Länge kann man recht gut den Bogen eines Stromes von 450 Ampéres und 75 Volts wirken lassen (Fig. 2.).

Der angewandte Kalk ist leicht hydraulisch, stammt aus dem Pariser Becken und wird „du banc vert" genannt. Er lässt sich leicht schneiden und behauen und wurde auch schon von Deville und Debray für ihre kleinen Platin-Schmelzen benützt.

Die Elektroden. — Die Elektroden bildeten Zylinder aus Kohle, die möglichst frei von mineralischen Substanzen war; bei Beginn unserer Versuche hatten wir oft Schwierigkeiten, dieselben in der nötigen Reinheit von der Industrie zu erhalten.

Diese Elektroden müssen aus Retortenkohle gefertigt sein, die aus der Wölbung der Retorte stammt. Sie wird pulverisiert, dann durch Behandeln mit Säuren so gut als möglich von darin enthaltenem Eisen befreit, hierauf gewaschen, geglüht und mit Theer angerührt. Die Zylinder werden unter sehr starkem und sehr regelmässigem Druck geformt, endlich sorgfältig getrocknet und bei sehr hoher Temperatur geglüht[1]).

[1]) Bei Beginn meiner Versuche hatte ich Elektroden aus Retortenkohle verwendet, die an der Drehbank hergestellt waren. Unter der Einwirkung des Bogen verbreitert sich das Ende dieser Elektroden fächerförmig in dem Moment, wo der

Man muss sich überzeugen, ob nicht etwa zur Erleichterung der Herstellung Borsäure oder Silicate zur Kohle zugesetzt worden sind; wir wiesen jede Kohle zurück, die diese Substanzen oder mehr als 1 % Asche enthielt.

Für die kleinen Öfen aus ungelöschtem Kalk benützten wir Elektroden von 20^{cm} Länge und 12^{mm} Durchmesser, bei Strömen von 120 Ampères und 50 Volts solche von 40^{cm} Länge und 16^{mm} bis 18^{mm} Durchmesser, beim Arbeiten mit einer Maschine von 40 —45 Pferdekräften solche von 40^{cm} Länge und 27^{mm} Durchmesser.

Die Enden der Elektroden, zwischen welchen der Bogen überspringen sollte, waren kegelförmig zugespitzt. Dies ist sehr wichtig, namentlich bei geringer Spannung, da es sonst oft sehr schwierig ist, den Bogen wieder zu erhalten, wenn er beim Beginn des Versuches erloschen war. Beim Arbeiten mit Strömen von 350 Ampères und 60 Volts verwendeten wir nur eine zugespitzte Elektrode; das Ende der anderen blieb abgeplattet. Übrigens verschwindet jede Schwierigkeit sofort, wenn der Ofen warm und von gut leitenden Dämpfen erfüllt ist, welche den Bogen sich sehr leicht wieder entzünden lassen.

Die Stromzuführungs-Kabel sind mit der Kohle durch Kupferklammern verbunden, die durch Schrauben zusammengehalten sind. Diese Anordnung wird bereits seit langem in der Technik für hochgespannte Ströme verwendet.

Tiegel. — Während der ersten Zeit verwendeten wir Tiegel aus Retortenkohle, die aus einem Stück an der Drehbank hergestellt waren. Sie sind zylinderförmig und haben zwei diametrale Einschnitte von solcher Grösse, dass die Elektroden leicht hindurchgeführt werden können.

Für Maschinen von 4 bis 8 Pferdestärken benützten wir Tiegel von 3^{cm} äusserem und 2^{cm} innerem Durchmesser, 4^{cm} Höhe und einer Tiefe der Einschnitte von $1{,}5^{cm}$.

Diese Tiegel aus Retortenkohle haben den Nachteil, dass sie sich stark aufblähen, wenn sie durch die Hitze des Lichtbogens in Graphit verwandelt werden. Auf unser Verlangen

Kohlenstoff sich in Graphit verwandelt. Diese Tatsache hatte schon Despretz beobachtet. *Comptes rendus* t. XXIX. p. 716,

stellten uns mehrere Industrielle Tiegel her, die in Formen durch Druck, in einem Stück hergestellt waren und ihre Gestalt auch bei den höchsten Temperaturen beibehielten. Untersucht man sie nach dem Versuche, so findet man, dass sie aus einem ziemlich feinen Gewebe von Graphitblättchen von genügender Festigkeit bestehen.

Es ist von Vorteil, rings um den Tiegel einen ringförmigen Raum frei zu lassen, damit die von der Wölbung reflektirten Wärmestrahlen denselben ganz umhüllen können. Auch darf man nicht ausser Acht lassen, dass bei hoher Temperatur der Kalk durch Kohle reduziert wird unter Bildung von Calciumcarbid[1]). Man muss daher beim Erhitzen eines Kohletiegels in dem Kalk-Ofen eine Schicht Magnesia auf den Boden der Höhlung zwischen Tiegel und Kalk bringen. Magnesia ist nach unseren Erfahrungen das einzige Metalloxyd, welches von Kohle nicht reduziert wird. Bei langer Dauer des Experimentes kann die Magnesia schmelzen, sich mit dem bereits flüssigen Kalk vermengen, sich sogar verflüchtigen; aber es entsteht niemals ein Carbid.

Ausführung des Versuches. — Als Beispiel diene der Versuch der Verflüchtigung von ungelöschtem Kalk.

Hier braucht man keinen Tiegel und keine besondere Vertiefung, da man mit dem Material des Ofens selbst arbeitet. Man beginnt damit, in dem unteren Blocke eine kleine Höhlung von 2^{cm} bis 3^{cm} Tiefe auszubohren, bringt dann die Elektroden in die Rinnen und befestigt sie mit einer Klammer an den auf den Schlitten befindlichen Trägern (Fig. 2). Man nähert sie hierauf einander bis auf 2^{cm} oder 3^{cm}, so dass das Ende der einen sich genau über dem Mittelpunkte der Vertiefung befindet. Nun lässt man den Strom der Dynamomaschine circulieren und indem man die zweite Elektrode langsam der ersten nähert, erhält man Kontakt und der Lichtbogen springt über.

Sofort bemerkt man einen sehr starken Geruch nach Blausäure. Die kleine in den Elektroden befindliche Menge Wasser liefert mit dem Kohlenstoff Acetylen. Dieses Gas bildet mit dem

[1]) H. Moissan. Préparation d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps. *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 501.

Stickstoff, der zu Beginn des Experimentes im Ofen vorhanden ist, unter der mächtigen Wirkung des Lichtbogens Blausäure nach der schönen von Berthelot entdeckten Synthese.

Die anfängliche, schön purpurrote Färbung des von dem elektrischen Ofen ausstrahlenden Lichtes, welche durch die Cyanflamme verursacht ist, verschwindet bald. Von Anfang an muss man darauf sehen, die Elektroden nicht zu weit von einander zu entfernen, sonst erlischt der Bogen leicht, besonders wenn der Ofen noch kalt ist. Später ändert sich dies; man kann dann den Bogen etwas verlängern. Auch bei starken Strömen erreicht der

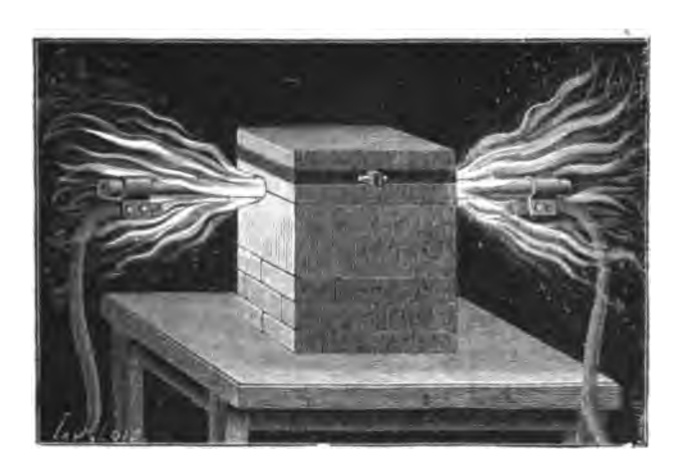


Fig. 3. — Elektrischer Ofen im Betrieb.

Bogen beim Beginn nicht einmal 1^{cm} Länge, während er am Ende des Versuches gewöhnlich 2^{cm} bis $2^{1}/_{2}{}^{cm}$ lang ist. Ist der Ofen von gut leitendem Metalldampf (z. B. Aluminium) erfüllt, so muss man die Elektroden 5^{cm} bis 6^{cm} von einander entfernen. Die Länge des Bogens wird also nach dem Zeiger des Voltmeters and Ampèremeters reguliert, und zwar so, dass man immer ziemlich konstanten Widerstand hat, und die Maschine normal arbeitet.

Bei einem Strome von 360 Ampères und 70 Volts beginnen die Elektroden nach drei bis vier Minuten zu glühen; dann schlagen

helle Flammen von 40^{cm} bis 50^{cm} Länge mit Macht bei den Öffnungen heraus, die den Elektroden auf beiden Seiten des Ofens Durchgang gewähren (Fig. 3). Die Flammen sind umgeben von Strömen weissen Dampfes, die von der Verflüchtigung des Kalkes herrühren und sich auf einem kalten Körper leicht zum Teil kondensieren lassen. Die Dämpfe erfüllen die Atmosphäre des Arbeitsraumes mehrere Stunden hindurch.

Mit einem Strome von 400 Ampères und 80 Volts ist der Versuch in 5—6 Minuten beendet, mit einem Strome von 800 Ampères und 110 Volts kann man in fünf Minuten mehr als 100 Gramm Kalk verflüchtigen.

Beim Beginn zeigt der Bogen eine ziemliche Beweglichkeit und der Ofen schnarrt stark; in wenigen Augenblicken aber erhöhen die metallischen Dämpfe das Leitungsvermögen, und der Durchgang des Stromes vollzieht sich regelmässig und ohne Lärm. Im Inneren des Ofens erreichen nun Hitze und Licht ihren Höhepunkt. Nach Beendigung des Versuches hebt man den oberen Kalkblock ab und kann sofort bemerken, dass der Teil, welcher der Hitze des Bogens ausgesetzt war, vollständig geschmolzen ist. Bei Gebrauch einer Maschine von 50 bis 100 Pferdekräften bilden sich oft auf dem Deckel förmliche Stalaktiten aus geschmolzenem Kalk, der langsam von der Wölbung herabgeflossen und beim Ende des Versuches erstarrt ist; sie haben dann ein wachsartiges Aussehen.

Das Wärmeleitungsvermögen des ungelöschten Kalkes ist so gering, dass man, wie schon weiter oben erwähnt, diesen Kalkblock, dessen äusserer Teil so hoch erhitzt war, dass er geschmolzen, ist und der noch immer durch Strahlung enorme Wärme und Licht ausstrahlt, umgekehrt in der Hand halten kann. Diese Eigenschaft des ungelöschten Kalkes kam unseren Versuchen sehr zu statten; durch sie wird der Verlust der Wärme verhütet, die wir auf einen möglichst kleinen Raum zu konzentrieren trachteten. Wir haben versucht, einen elektrischen Ofen ganz aus Magnesia herzustellen; die Versuche waren aber nicht zufriedenstellend, da Magnesia die Wärme bedeutend besser leitet als Kalk. Ein Ofen

gleichen Systems, der aus Kohle verfertigt war, liess infolge seines Leitungsvermögens einen bedeutenden Wärmeverlust beobachten, obwohl die Elektroden durch Rohre aus Magnesia isoliert waren.

Nach Beendigung des Versuches zeigt die positive Kohle nur eine geringe Abnützung, während die negative mehr oder weniger tief angegegriffen ist. Die Enden der Elektroden sind auf eine Länge von 8 bis 10^{cm} vollständig in Graphit verwandelt.

Arbeitet man mit hochgespannten Strömen, so ist es von Vorteil, gewisse Vorsichtsmassregeln zu treffen und die Leiter sorgfältig zu isolieren.

Wenn der Ofen bei Anwendung von 100 Pferdekräften in vollem Betriebe ist, so kann es bei der bedeutenden Leitfähigkeit der ihn erfüllenden Dämpfe vorkommen, dass ein Nebenstrom entsteht; man verspürt einige Schläge beim Berühren der Träger oder der Elektroden.

Es ist aber auch bei schwächeren Strömen von 30 Ampères und 50 Volts, wie die anfangs verwendeten, anzuraten, das Gesicht nicht einer längeren Einwirkung des elektrischen Lichtes auszusetzen und immer die Augen durch Brillen mit sehr dunklen Gläsern zu schützen. Elektrische Hitzschläge kamen beim Beginn dieser Untersuchungen häufig vor, und auch die Reizung der Augen durch den Lichtbogen kann sehr schmerzhafte Entzündungen zur Folge haben. Diese letzteren Unfälle treten hauptsächlich beim Experimentieren mit geringeren Spannungen auf; da ist die Hitze geringer, und man ist versucht, die Vorgänge im Innern des Ofens beobachten zu wollen.

Bei allen unseren Untersuchungen haben wir nur mit kontinuierlichen Strömen gearbeitet.

Noch ein Punkt ist es endlich, auf den man die Vertreter der Wissenschaft und der Industrie, die diese Experimente wiederholen wollen, nicht genug aufmerksam machen kann.

Beim Arbeiten mit einem Kalksteinofen entsteht Kohlensäure in grosser Menge, und durch die Einwirkung der rotglühenden Elektroden und des Kohlenstoffdampfes wird eine fortwährende

Entwicklung von Kohlenoxyd verursacht. Eine kleine Menge liefern auch die Kohlezylinder, welche die Elektroden bilden. Das Gas verbrennt nur unvollständig, und wenn man nicht für sorgfältige Ventilation des Experimentier-Lokales Sorge trägt, so zeigen sich bei den Experimentierenden bald Symptome der Kohlenoxydvergiftung, heftige Kopfschmerzen, Üblichkeiten und eine allgemeine Mattigkeit. Unter diesen Umständen ist es dann unerlässlich, mehrere Wochen hindurch der giftigen Wirkung des Kohlenoxydes, die sich nie ganz vermeiden lässt, aus dem Wege zu gehen.

Dieses erste Ofen-Modell aus Kalk hat uns gedient zum Studium der Krystallisation der Metalloxyde, zur Herstellung des aufquellbaren Graphites, zum Beweis der Leichtigkeit der Verflüchtigung des Platins und der Löslichkeit des Kohlenstoffes im Silicium, Platin und einer grossen Zahl von Metallen.

In Folge der Schwierigkeit (besonders im Winter), ziemlich grosse homogene nicht rissige Kalkblöcke zu erhalten, sind wir bald dazu gelangt, den ungelöschten Kalk durch kohlensauren Kalk oder Baustein zu ersetzen. Indessen wende ich auch heute noch dieses erste Modell an, wenn ich eine allzu heftige Kohlensäureentwicklung vermeiden will und dann bei der Affinierung gewisser Metalle z. B. des Chroms.

Elektrischer Ofen aus kohlensaurem Kalk für Tiegel.

Wie Deville und Debray gelegentlich ihrer grossen Platin-Schmelzversuche vorgeschlagen haben, kann man den ungelöschten Kalk durch Courson'schen oder jeden anderen natürlichen Kalkstein, der wenig Silicium enthält, ersetzen [1]).

Dieses Kalkcarbonat wird feinkörnig gewählt und bietet zwei Vorteile; zunächst besitzt es grössere Festigkeit und dann findet man es leicht in so grossen Stücken, als man nur verlangen kann.

[1]) *Procès-verbaux de la Commission internationale du mètre.* Exposé de la situation des travaux au 1er octobre 1873, p. 9.

Einrichtung des Ofens. — Man gibt dem Steinblock die Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipeds, dessen Dimensionen von der Intensität des Stromes abhängen.

Für eine Maschine von 4 Pferdekräften besteht der Ofen aus zwei Blöcken, von denen der untere 10^{cm} in der Höhe, 18^{cm} in der Länge und 15^{cm} in der Breite misst; der obere, der Deckel, hat bei gleicher Oberfläche eine Dicke von $8-10^{cm}$.

Für eine Maschine von 45 Pferden werden die folgenden Dimensionen verwendet: Höhe des unteren Blockes 15^{cm}, Breite 20^{cm} und Länge 30^{cm}; Höhe des Deckels 11^{cm}; für eine Maschine von 100 Pferdekräften: Höhe des unteren Teiles 20^{cm}, Länge 35^{cm}, Breite 30^{cm}, Höhe des Deckels 15^{cm}. Ein solcher Ofen kann bei richtiger Behandlung sieben bis acht aufeinander folgende Versuche leicht aushalten.

Arbeitet man mit noch grösseren Kräften, so kann man die Gestalt des Ofens je nach dem auszuführenden Versuche verändern; da bei diesen hohen Spannungen der Kalk sich verflüchtigt, so empfiehlt es sich, den unteren Teil des Ofens aus einer Vereinigung von abwechselnden Magnesia- und Kohlenplatten zu konstruieren. Dies letztere Modell soll weiter unten beschrieben werden.

Wichtig ist, die Steinblöcke, aus denen der Ofen besteht, sorgfältig zu trocknen. Zu diesem Zwecke lässt man sie durch 12 oder 24 Stunden auf dem oberen Teile einer Dampfmaschine oder in der Asche einer Maschinen- oder Ofenfeuerung.

Wenn der Steinblock gut getrocknet ist, so pflegt es selten vorzukommen, dass er unter der Wärmewirkung des elektrischen Lichtbogens zerspringt; um dies jedoch jedenfalls zu verhindern, umgeben wir gewöhnlich Ofen und Deckel mit einem Metallstreifen unter Anwendung der Vorsicht, denselben genügend entfernt von den Elektroden anzubringen, um Kurzschluss zu vermeiden. Man kann auch den unteren Block in eine Eisenblechhülse von entsprechender Grösse bringen. Vor dem Trocknen wurde in der Mitte des Blockes ein Zylinder ausgebohrt, stets etwas grösser als der Tiegel ist, der darin Aufnahme finden soll. Zwei Rinnen ge-

statten die Elektroden zu verschieben, von deren Durchmesser die Weite der ersteren abhängig ist.

Der Tiegel wird stets auf eine Schicht Magnesia gestellt, um die Bildung von Calciumcarbid zu vermeiden, mit welcher er fast sofort unbrauchbar würde. Auch ist es vorteilhaft, zwischen Tiegel und der zylindrischen Ofenwand einen Spielraum von 1—2 cm zu lassen, um der Wärme ringsherum freien Zutritt zu gewähren.

Beabsichtigt man die Dämpfe von bei hoher Temperatur schwer flüchtigen Stoffen zu kondensieren, so verwendet man ein Metallrohr, welches von innen durch einen Wasserstrom gekühlt wird. Mit diesem Apparat hat Deville bekanntlich seine schönen Resultate bei den Untersuchungen über die Dissociation erhalten.

Wir bedienten uns zu diesen Experimenten eines kupfernen U-Rohres von 15^{mm} Durchmesser, welches von einem Wasserstrom unter einem Druck von ungefähr einer Atmosphäre durchflossen wurde. Der gekrümmte Teil des U-Rohres wurde in den elektrischen Ofen 2^{cm} unter den Bogen und über den Tiegel mit der zu verflüchtigenden Substanz gebracht; ausserdem wurden mit Hilfe einer Asbestplatte, die sich vor der Öffnung befand, durch welche das kalte Rohr eingeschoben war, die dem Ofen in Menge entströmenden Metalldämpfe kondensiert. Die Temperatur des Wassers, welches durch das U-Rohr fliesst, steigt nur um 2—3 Grade.

Elektroden. — Der Durchmesser der Elektroden wechselt natürlich mit der Stromstärke, wie schon bei dem Ofen aus ungelöschtem Kalk angegeben. Geht man über 100 Pferdekräfte hinaus, so verwendet man Kohlezylinder von 50^{cm} Länge und 4^{cm} Durchmesser. Für 200 bis 300 Pferdestärken haben wir Elektroden von 5^{cm} Durchmesser benutzt.

In diesen letzten Fällen bietet die Verbindung der biegsamen Kabel, welche den Strom zu den Kohle-Elektroden leiten, einige Schwierigkeit. Man muss mit grosser Sorgfalt jeden etwa unvollständigen Kontakt vermeiden, da sonst sofort ein Lichtbogen von genügender Stärke entsteht, um die Klammer und das Kabelende zu schmelzen. Um diese Zufälle auszuschliessen, verwendeten wir

Kupferklammern, wie sie in Fig. 4 zu sehen sind. Der Kontakt wird gesichert durch ein Metallgewebe, welches in mehrfachen Windungen fest um die Elektrode gewickelt und mittelst der Klammer zerdrückt wird.

Tiegel. — Weiter oben wurde bereits angegeben, was bei der Herstellung der Tiegel zu beachten ist. Zu einer Maschine von 45 Pferdestärken gehören Tiegel von 6^{cm} Durchmesser und 3^{cm} tiefem Ausschnitt. Handelt es sich um starke Ströme bis 800 Ampères und 110 Volts, so verwendet man Tiegel von $7{,}5^{cm}$ innerem

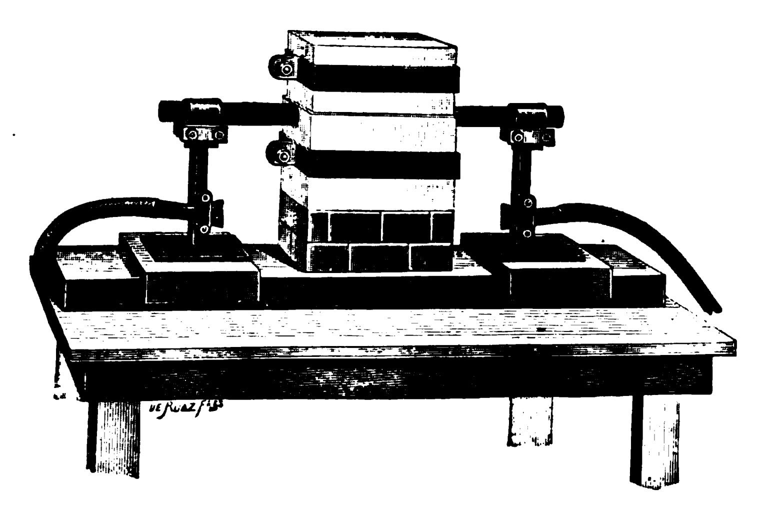


Fig. 4. — Elektrischer Ofen mit Klammern für Ströme von 110 Volts u. 1000 Ampères.

und 9^{cm} äusserem Durchmesser und einer äusseren Höhe von 10^{cm} ohne Ausschnitt. In diesen Tiegeln kann man in 5—6 Minuten 300—400 gr geschmolzenes Uran oder Wolfram herstellen.

Wir haben auch mit Magnesiatiegeln gleicher Grösse gearbeitet und werden weiter unten die Herstellung der hierzu verwendeten Magnesia beschreiben.

Anwenduug von abwechselnden Kohle- und Magnesia-Platten. — Beim Arbeiten mit Strömen von 1200 - 2000 Ampères und 100 Volts werden die Öfen aus Kalk, wenn ihre Höhlung nicht sehr

gross ist, sehr schnell unbrauchbar. Als wir den kolossalen Lichtbogen, den ein solcher Strom hervorbringt, in einen Kalksteinofen, dessen innere Vertiefung 10^{cm} Durchmesser hatte, einschlossen, erhielten wir folgende Resultate: Der Kalk wurde schmelzflüssig wie Wasser und verflüchtigte sich in wenigen Sekunden unter gewaltiger Dampfentwicklung; die Dämpfe drangen pfeifend durch die Eingangsöffnungen für die Elektroden; kleine in die geschmolzene Masse fallende Teile Kalkcarbonat wurden unter fortwährendem Knistern augenblicklich dissociiert; geschmolzener Kalk spritzte umher; endlich wurde durch die überhitzten Gase und Dämpfe der Deckel aufgehoben. Unter diesen Umständen entzieht sich der Versuch jeder Leitung. Vergrössert man die Vertiefung des Ofens, so kann man bessere Resultate erhalten.

Will man mit diesen hohen Spannungen experimentieren, so empfiehlt es sich, in der Mitte des Steines eine genügend grosse prismatische Vertiefung zu bohren und in diese Platten von $0{,}01^{m}$ Dicke abwechselnd erst aus Magnesia dann aus Kohle zu bringen. Diese Platten, vier an der Zahl, werden derart angeordnet, dass die Magnesia immer in Berührung mit dem Kalk und die Kohleplatte im Inneren des Ofens sich befindet. Das Magnesiumoxyd, welches durch Kohle nicht reduziert wird, kann nur durch Verflüchtigung verschwinden; andererseits würde bei diesen hohen Temperaturen aus dem geschmolzenen Kalk und der Kohle ein flüssiges Calciumcarbid gebildet werden. Der über der Vertiefung gelegene Teil des Ofens kann auch durch eine Vereinigung von Magnesia- und Kohleplatten hergestellt werden; meistens genügte aber ein Steindeckel mit einer elliptischen Höhlung von 3—4^{cm} Tiefe.

Ein derartiger Ofen kann leicht mehrere Stunden in Betrieb bleiben und gestattet die Ausführung von lange dauernden Experimenten.

Herstellung der Magnesia. — Die bei diesen Versuchen angewandte Magnesia wurde nach den Angaben von Schloesing[1])

[1]) Schloesing. Industrie de la magnésie. *Comptes rendus*, t. CI, p. 131.

bereitet. Man muss nämlich das Magnesiumoxyd von kleinen Verunreinigungen befreien, den den Schmelzpunkt bedeutend herabdrücken. Zu diesem Zwecke erhitzt man basisches Magnesiumcarbonat mehrere Stunden hindurch im Perrot'schen Ofen. Die erhaltene Magnesia wird fein gepulvert, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon digeriert, hernach gründlich mit Wasser gewaschen, und bei der höchsten in einem guten Windofen erreichbaren Temperatur kalziniert. Mit Hilfe von Wasser formt man diese Magnesia zu einer festen Paste, aus welcher die Platten durch Pressen in hölzerne Formen hergestellt werden. Man lässt dieselben langsam trocknen und brennt sie schliesslich im Muffelofen[1]).

Schloesing stellte fest, dass diese Magnesia sich bei der Temperatur eines Gebläseofens nicht mehr zusammenzieht, und keiner Einwirkung von Seiten der Bestandteile der Luft unterliegt. Selbstverständlich wird sie bei der Temperatur des elektrischen Ofens sich weiter zusammenziehen, bleibt aber unter diesen neuen Umständen sehr leicht, und erhält krystallinisches Aussehen und grössere Festigkeit.

Ditte hat schon gezeigt[2]), dass die Magnesia unter Einwirkung grosser Hitze sich leicht polymerisiert und dass ihre Dichte von 3,193 bis 3,569 wächst. Die Magnesia der Platten des elektrischen Ofens erreicht eine Dichte von 3,589, und wenn sie geschmolzen war, eine solche von 3,654. Wir haben früher festgestellt, dass Kalk, der im elektrischen Ofen geschmolzen und krystallisiert war, dieselbe Dichte zeigt wie Kalk, der bei 800⁰ gebrannt worden war. Die Eigenschaft der Magnesia, nicht reduziert zu werden, hängt vielleicht mit ihrem Polymerisations-Vermögen zusammen.

[1]) Benetzt man diese Magnesia mit ein wenig Wasser und presst sie dann sehr stark unter einer hydraulischen Presse, so erhält man eine ausserordentlich harte Masse, die Marmor und Flussspat ritzt.

[2]) Ditte. De l'influence, qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison. *Comptes rendus* t. LXXIII, p. 111 und 270.

Das Kalksteinmodell des elektrischen Ofens gestattete, unsere Versuche viel schneller durchzuführen. Mit Hilfe dieses Apparates gelang mir die Darstellung von schwarzen und von durchsichtigen krystallisierten Diamanten, die kilogrammweise Gewinnung und Affinierung von Chrom, Uran, Wolfram, Molybdaen, Zirkon und Vanadin. Ebenso konnte ich damit Kieselsäure und Zirkonerde verdampfen und destillieren, die Verflüchtigung von Kupfer, Aluminium, Gold, Eisen, Uran, Silicium und Kohle beweisen und mit Leichtigkeit Siliciumcarbid, Borocarbid, die krystallisierten Carbide von Calcium, Baryum und Strontium, Aluminiumcarbid, die verschiedenen krystallisierten Bor- und Siliciumverbindungen etc. etc. darstellen.

Der elektrische Ofen für Rohre.

Die Einrichtung des eben beschriebenen Ofens für Tiegel gestattet wohl ziemlich grosse Mengen bei hoher Temperatur zu erhitzen, aber die Einwirkung der den Apparat erfüllenden Gase kann nicht vermieden werden. Während der ganzen Dauer des Versuches wird die Kohlensäure, welche durch die Zersetzung des kohlensauren Kalkes entsteht, grösstenteils in Kohlenoxyd umgewandelt. Das Wasser, welches trotz des sorgfältigsten Trocknens immer in dem Stein vorhanden ist, liefert konstant ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Um die Mitwirkung dieser Gase bei gewissen Reaktionen zu vermeiden, gaben wir unserem elektrischen Ofen folgende Gestalt:

Ein Block aus feinkörnigem Kalkstein (möglichst frei von Kieselsäure) wird zu einem Prisma von 15^{cm} Höhe, 30^{cm} Länge und 25^{cm} Breite geformt.

Die Wandungen der innen befindlichen Höhlung werden mit abwechselnden Magnesia- und Kohleplatten, wie oben beschrieben, eingefasst; als Deckel dient ein Block aus demselben Material. Durch den Ofen und die seitlichen Platten, senkrecht zu den Elektroden, wird ein Rohr aus Kohle, von 5 bis 40^{mm} Durchmesser,

derart gelegt, dass es sich 1^{cm} unter dem Lichtbogen und 1^{cm} über dem Boden der Vertiefung befindet.

Ein derart eingerichteter Apparat (Fig. 5) kann mehrere Stunden hindurch erhitzt werden mit Strömen, deren Intensität zwischen 300 Ampères und 70 Volts und 1000 Ampères und 60 Volts gelegen war.

Der Teil des Kohlenrohres, welcher dieser hohen Temperatur ausgesetzt ist, wird vollständig in Graphit verwandelt. Besteht aber das Rohr aus reinem Kohlenstoff, berührt es den Kalk nicht[1]) und ist es sorgfältig und unter starkem Drucke angefertigt, so bildet

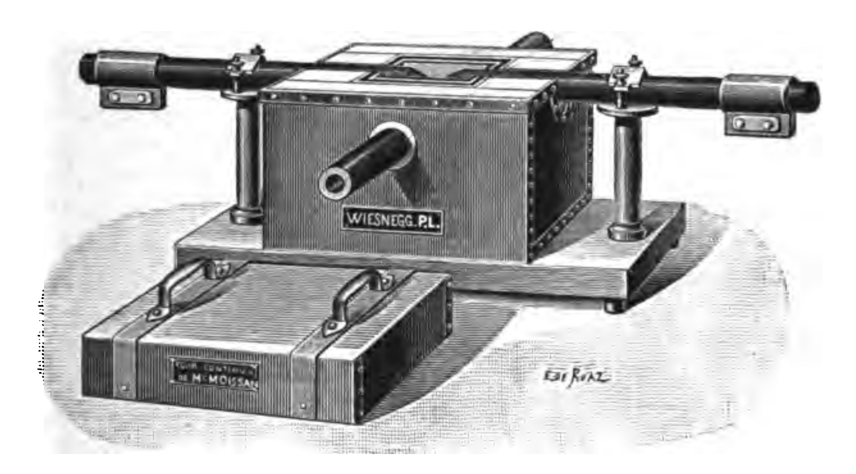


Fig. 5. — Elektrischer Ofen für ein horizontales Rohr.

der Graphit ein vollständiges Filzgewebe, und der Durchmesser des Rohres ändert sich nicht merklich.

Bei verschiedenen Experimenten legten wir das Rohr oberhalb des Lichtbogens; dann ist aber die Temperatur weniger hoch.

Will man die direkte Einwirkung des Kohlenstoffs auf die Reaktionssubstanz vermeiden, so kann man das Kohlerohr innen oder

[1]) Elektroden und Rohr sind vom Kalk durch eine dünne Schicht Magnesia getrennt.

aussen mit Magnesia überziehen. Dann ist freilich dem Versuch mit der Verdampfung der Magnesia ein Ziel gesetzt; bevor man aber diesen Hitzegrad erreicht, lassen sich leicht eine Menge interessanter Beobachtungen ausführen.

Für die Herstellung des horizontalen Rohres konnte kein anderes Material als Kohle verwendet werden, da alle Körper, die wir in der Natur finden oder im Laboratorium bereiten können, früher schmelzen und sich verflüchtigen als Kohle.

Ein bedeutender Übelstand dieser Kohlerohre ist ihre grosse Porosität, der wir nach Möglichkeit durch Verwendung doppelter oder mit Magnesia überzogener Rohre zu begegnen trachteten. Alle Versuche, an der Oberfläche einen Überzug von geschmolzenem Siliciumcarbid, Borocarbid oder anderen Carbiden herzustellen, schlugen fehl; wir wollen aber dieses Ziel weiter verfolgen, denn für feinere, bei hohen Temperaturen anzustellende Untersuchungen wäre es sehr vorteilhaft, Rohre von vollständiger Dichtigkeit herzustellen.

Diese Kohlerohre waren an ihren Enden durch Stopfen aus gepresster Magnesia oder geschnittenem Bimsstein verschlossen. Die Stopfen waren in der Mitte mit zylindrischen Bohrungen versehen, um Glasrohre aufzunehmen. Alle diese Teile waren leicht unter geringer Reibung in einander verschiebbar und durch einen aus Magnesia und Alkalisilicat bestehenden Kitt konnte man völligen Abschluss erzielen.

Waren Substanzen in Schiffchen zu erhitzen, so benützte man Kohlerohre von 4^{cm} Durchmesser und 50^{cm} Länge.

Auf diese Weise konnten wir verschiedene Verbindungen mit der grössten Leichtigkeit in einem Stickstoff- oder Wasserstoffstrom schmelzen und verflüchtigen. Die Gasströme mussten allerdings sehr lebhaft und die Gase mit grösster Sorgfalt getrocknet sein.

Dieses Ofenmodell diente uns auch dazu, das Studium einiger Gasreaktionen bei den hohen Temperaturen des elektrischen Ofens in Angriff zu nehmen. Die Resultate unserer subtilen Untersuchungen auf diesem Gebiete hoffen wir später einmal veröffentlichen zu können.

Mittelst des elektrischen Ofen für Rohre konnten wir reines, ungefärbtes, krystallisiertes Siliciumcarbid durch direkte Vereinigung der Dämpfe von Kohle und Silicium erhalten; ferner bedienten wir uns seiner zu dem Studium der krystallisierten Borverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel, zur Darstellung von Zirkonium, von reinem Aluminiumcarbid, Titancarbid, von den Carbiden der Cermetalle und zum Studium verschiedener Stickstoffverbindungen. Besonders zweckmässig ist dieser Ofen, wenn es sich darum handelt, eine Verbindung in einer bestimmten Gas-Atmosphäre darzustellen.

Elektrische Ofen für kontinuirlichen Betrieb.

Der eben beschriebene Apparat besitzt ein horizontales Kohlerohr; neigt man dieses um 30°, so erhält man einen Apparat zur Darstellung der feuerbeständigen Metalle für kontinuierlichen Betrieb, in dessen Mitte man das Gemenge des zu reduzierenden Oxydes mit Kohle hinabgleiten lassen kann, während das flüssige Metall leicht auf der geneigten Ebene abfliesst. Auch in diesem elektrischen Ofen bleiben die elektrolytischen Wirkungen vollkommen von den Wärmewirkungen getrennt.

Mit einem Strom von 600 Ampères und 60 Volts lässt sich in einer Stunde leicht ein ungefähr 2 kg schwerer Klumpen von geschmolzenem metallischen Chrom gewinnen. Das Metall wird in einer innen mit Chromoxyd ausgefütterten Vertiefung des Kalksteines aufgefangen, bleibt dort noch einige Zeit flüssig, gibt alle gelöst gewesenen Gase ab und unterliegt einem beginnenden Affinierungsprozess. Man erhält so eine Masse, welche nach dem Erstarren ein sehr hartes, weisses, feinkörniges Metall darstellt. Durch Polieren erhält es einen schönen Glanz.

Ofen mit mehreren Lichtbogen.

Bei den im elektrischen Ofen anzustellenden Untersuchungen kann es sich um zwei ganz bestimmte Fälle handeln:

1. Es handelt sich darum, eine sehr hohe Temperatur zu erreichen; dann schliesst man einen kräftigen Bogen in einen möglichst kleinen Raum ein. Dies ist der Fall bei dem weiter oben beschriebenen Ofen aus Kalk und für Tiegel, unter diesen Verhältnissen wirkt die Hitze rasch auf die Ofenwandungen; der Kalk oder die Magnesia schmelzen und verflüchtigen sich mit grosser Schnelligkeit. Bei Anwendung von Strömen mit 1200 Ampères und 110 Volts ist der Apparat nach 10 oder 15 Minuten unbrauchbar geworden.

2. Will man hingegen eine grosse Menge eines Metalles darstellen, das bei hoher Temperatur gewonnen wird, dann muss der elektrische Ofen eine grössere Höhlung bekommen und man muss seine Wärme von Schritt zu Schritt sofort bei ihrem Entstehen ausnützen, indem man kontinuierlich Arbeit zuführt. In diesem zweiten Fall verwendet man den Ofen mit einem geneigten Rohr oder den Ofen mit einer geneigten Sohle.

Es ist meistens möglich, eine genügend widerstandsfähige Sohle herzustellen, um das flüssige Metall, welches erhalten wird, aufzunehmen; in diesem Fall teilen wir unseren Strom in mehrere Bogen, um die Hitze auf eine grössere Oberfläche hin ausdehnen und regulieren zu können.

Bei Anwendung einer leicht geneigten Sohle kann man den oberen Teil mit dem Gemenge von Metalloxyd und Kohle beschicken. Unter der Wirkung eines oder zweier Lichtbogen bildet sich das Metall, fliesst die Sohle hinab und sammelt sich in dem unteren Teile an, wo es während des Affinierungsprozesses durch einen dritten Lichtbogen flüssig erhalten wird. Man kann das geschmolzene Metall durch eine Abflussöffnung, welche man am Ende des Prozesses erschliesst ablassen. Bei einem Versuch im kleinen konnten wir so auf einmal 10 kg. geschmolzenes Chrom und ein andermal 12 kg. geschmolzenes Molybdaen gewinnen.

Die ungeheure Hitze des elektrischen Bogens kann also auch zum kontinuierlichen Betrieb eines Ofens und zur regelmässigen Darstellung von Metallen verwendet werden, deren Schmelzpunkt weit über 2000° liegen darf.

Zum Schlusse der Beschreibung der verschiedenen Modelle von elektrischen Öfen, die bei unseren Versuchen zur Anwendung gelangten, muss darauf hingewiesen werden, dass noch ein wichtiger Punkt einer Aufklärung bedarf.

Die Temperatur, die in diesen Apparaten herrscht, kennen wir nicht; sie hängt von derjenigen ab, die der elektrische Bogen erreichen kann, und die nach Violle 3500° betragen soll. Bekanntlich herrscht hierin bei den Physikern wenig Übereinstimung. Uns schien es nach hunderten unter sehr verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen, als ob in einem geschlossenen Ofen mit kleiner Höhlung die Temperatur mit der Stromstärke steigen würde. Wahrscheinlich begrenzt die Verdampfung des Kohlenstoffs die Temperatur des Bogens in einem gewissen Ausmasse, wenn man nicht sehr hohe Spannungen anwendet; dasselbe gilt von den Depolymerisations-Erscheinungen beim Kohlenstoff, die gewiss auch die thermischen Verhältnisse bei dem Versuch komplizieren. Wir hatten aber immer den Eindruck bei zahlreichen hierauf bezüglichen Untersuchungen, unter sehr verschiedenen Spannungen, dass die Temperatur in dem Masse stieg, als die Leistungsfähigkeit der Maschinen, mit denen wir arbeiteten.

Bei 400 Ampères und 70 Volts war es unmöglich Vanadinoxyd durch Kohle zu reduzieren, wenn auch der Tiegel von dem Bogen nur 1^{cm} entfernt war. Mit Hülfe eines Stromes von 1000 Ampères und 70 Volts gelingt diese Reduktion auch mehrere Centimeter vom Bogen entfernt, und man erhält in wenigen Minuten ca. 100 g Metall.

Die Reduktion der Titansäure mittelst Kohle lieferte uns ein neues Beispiel für die Zunahme der Temperatur mit steigender Stromintensität. Mit einem Bogen von 50 Ampères und 50 Volts erhält man bei noch so langer Dauer des Experimentes stets nur das blaue Titanmonoxyd; mit 350 Ampères und 50 Volts entsteht nichts anderes als geschmolzenes Stickstofftitan und erst mit 1000 Ampères und 70 Volts wird dieses Stickstofftitan völlig zersetzt und ein mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges flüssiges Titan erhalten.

Schlussfolgerungen. — Mehrere Forscher haben bereits den

elektrischen Lichtbogen zu Erzielung hoher Temperaturen nutzbar gemacht; aber meine Vorgänger haben die elektrische Wirkung des Stromes von seiner Wärmewirkung nicht unterschieden. Ich wollte diese Trennung durchführen, indem ich dem elektrischen Bogen nur die mächtige Hitze entnahm, die er liefert, und die rein elektrolytische Wirkung ganz bei Seite liess.

Die vorstehend beschriebenen elektrischen Öfen sind einfache praktische Apparate, die es gestatten, die Grenzen der Chemie der hohen Temperaturen bedeutend zu erweitern, und die dem Laboratorium und der Industrie noch sehr grosse Dienste leisten können werden.

Wir können mit deren Hülfe leicht Temperaturen nahe dem Minimum von 3500° erreichen; ein umfangreiches Gebiet bietet sich der Forschung dar, und die ersten erzielten Resultate zeigen die Wichtigkeit und die Tragweite der Untersuchungen, die in dieser neuen Richtung angestellt werden können.

KRYSTALLISATION VON METALLOXYDEN.

Zuerst bedienten wir uns unseres elektrischen Ofens zum Studium der Krystallisation von Metalloxyden, hierauf zur Verflüchtigung einiger einfacher Körper.

Um die Einwirkung einer hohen Temperatur auf Metalloxyde zu beobachten, verwendeten wir den weiter oben beschriebenen elektrischen Ofen aus ungelöschtem Kalk. Die Oxyde wurden rein und wasserfrei dargestellt, gepulvert und in der Mitte der Vertiefung unterhalb der Elektroden aufgehäuft. Hierauf liess man den Bogen überspringen. Bei den ersten Versuchen dieser Reihe d. i. bei denjenigen, welche nur mit Hülfe eines vierpferdigen Motors angestellt wurden, hatte man die Elektroden vorher der Einwirkung von Chlor bei hoher Temperatur ausgesetzt und sie dann in einem Stickstoffstrom erkalten lassen. Bei Versuchen mit einer Kraft von 30—45 Pferden wurden als Elektroden nur möglichst reine und ausserordentlich sorgfältig hergestellte Kohlezylinder benützt. Übrigens kann man bei Anwendung von starken Strömen mit so grossen Substanzmengen arbeiten, dass die kleinen Verunreinigungen der Elektroden die Resultate nicht wesentlich beeinflussen können.

Calciumoxyd. — Unterwirft man Kalk der Einwirkung des Lichtbogens eines Stromes von 50 Volts und 25 Ampères, so bedeckt sich die Masse alsbald mit weissen glänzenden Krystallen, die aus reinem Calciumoxyd bestehen.

In kleinen Mengen können diese Krystalle übrigens auch mit Hülfe des Knallgasgebläses im heissesten Teil desselben beim Zusammentreffen der Rohre des Gebläses erhalten werden.

Ersetzt man den reinen Kalk durch den schwach hydraulichen Kalk, aus dem der Ofen selbst besteht, so erhält man auch noch schöne Krystalle.

Diese letzteren haben die Dichte 3,29, sind leicht in Wasser löslich und geben bei der Analyse folgende Resultate:

Kalk	97,30 %
Thonerde	1,60 %
Kieselsäure	0,45 %
Eisen	Spuren.

Obwohl der verwendete Kalk sehr viel Thonerde enthielt und von Eisen gelb gefärbt war, wurden ganz farblose Krystalle erhalten, gleich denjenigen, welche St. Meunier und Levallois in einem kontinuierlichen Kalkofen, der mit Verbrennungsgasen geheizt wurde, gefunden hatten [1]).

Arbeitet man mit einem stärkeren Bogen von 50 Volts und 100 Ampères, so wird die Krystallisation reichlicher und geht schneller von statten; vollständiges Schmelzen und Wiederkrystallisieren der geschmolzenen Masse erreicht man aber nur mit einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts. Hiebei wird die innere Höhlung immer grösser, die beiden Kalkblöcke kleben an einander, und der Versuch erreicht ein Ende durch das Schmelzen des Ofenmaterials. Reiner Kalk, der ganz frei von Kieselsäure, Thonerde oder Magnesia ist, schmilzt gerade so gut und rasch.

Nach 15 oder 20 Minuten sind die Wände eines Ofens von gewöhnlicher Grösse in lebhafter Rotglut, und man muss das Experiment abbrechen.

Bei Strömen von 1200 Ampères und 110 Volts geht das Schmelzen und dann die Verdampfung des Kalkes mit grosser Heftigkeit in wenigen Augenblicken vor sich, so dass man in 5 Minuten mehrere hundert Gramm Ätzkalk verdampft hat. Unterbricht man den Versuch, so ist der obere Teil des Ofens von einer zwei bis drei Centimeter starken Schicht geschmolzenen Ätzkalkes mit krystallinischen Bruch bedeckt. Der geschmolzene

[1]) St. Meunier und Levallois. *Comptes rendus* 28. Juni 1880.

Teil hat ein milchig durchscheinendes Äussere und zeigt bei 18° eine Dichte von 3,12.

Dieselben Resultate erhält man bei Verwendung eines Ofens aus kohlensaurem Kalk. Der Bogen gräbt sich alsbald eine ovale Vertiefung in einer ca. 2^{cm} dicken weissen Schicht von Ätzkalk.

Setzt man eine beträchtliche Menge Thonerde zu dem Kalk, so sinkt sein Schmelzpunkt bedeutend tiefer, und er ist in geschmolzenem Zustand leichtflüssiger.

Der geschmolzene Kalk setzt der Einwirkung des Wassers einen eigentlich nicht zu erwartenden Widerstand entgegen.

In drei Gläser mit destilliertem Wasser brachten wir:

1. Marmorkalk,
2. Fettkalk guter Qualität,
3. Stücke geschmolzenen Kalkes.

Der Marmorkalk zerfällt sofort und die Flüssigkeit gibt mit oxalsaurem Ammon einen weissen Niederschlag.

Der Fettkalk quillt alsbald auf und wird rasch von Wasser gelöst. Zwölf Stunden später ist er vollständig zerfallen.

Dagegen erschien der geschmolzene Kalk nach 24 stündigem Liegen in Wasser ganz unverändert und die Flüssigkeit enthält nicht eine Spur gelösten Kalkes. Erst nach weiteren 24 Stunden tritt merkliches Aufquellen ein, und von da ab wird Kalkwasser gebildet. 72 Stunden nachher ist auch der geschmolzene Kalk vollständig zersetzt.

Kochendes Wasser gibt eine Reihe identischer Reaktionen.

Wir können aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass Calciumoxyd, solange es nicht hydriert ist, von Wasser nicht gelöst wird, und dass der geschmolzene Kalk der Einwirkung des Wassers viel länger Widerstand leistet als gewöhnlicher ungelöschter Kalk.

Bei Laboratoriums-Temperatur mit Wasserdampf gesättigte Luft gab folgende Resultate: Marmorkalk war innerhalb 24 Stunden vollständig zerfallen; Fettkalk innerhalb 48 Stunden; der geschmolzene Kalk aber begann sein wachsähnliches Aussehen erst

nach 48 Stunden einzubüssen und enthielt nach drei Tagen noch wasserfreie Teilchen.

Diese Versuche wurden unter einer Glocke ausgeführt, die sich in einer grossen mit Wasser gefüllten Krystallisierschale befand; die kleinen Kalkproben waren in Glasschälchen enthalten, die auf der Flüssigkeit schwammen.

Dieselbe Stufenleiter konnten wir bei der Angreifbarkeit dieser verschiedenen Proben durch verdünnte Säuren beobachten.

Strontiumoxyd. — Strontiumoxyd krystallisiert vorerst wie Kalk bei der Einwirkung eines Bogens von 50 Volts und 75 Ampères. Bei Anwendung eines Stromes von 70 Volts und 350 Ampères schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Strontiumoxyd schmilzt leichter als Kalk.

Baryumoxyd. — Baryumoxyd schmilzt bekanntlich bei einer niedrigeren Temperatur als Kalk. Mit einem Bogen von 50 Volt und 25 Ampères wird es vollständig verflüssigt und unter Einwirkung eines stärkeren Bogens verflüchtigt es sich leicht. Beim Erkalten liefert das flüssige Baryumoxyd eine Masse von durcheinanderschiessenden Krystallen, die einen sehr schönen krystallinischen Bruch zeigen.

Magnesiumoxyd. — Magnesia krystallisiert bei höherer Temperatur als Kalk in glänzenden Krystallen, die manchmal mehrere Millimeter grosse Seitenflächen zeigen.

Der Versuch gelingt sehr gut, wenn man einen Bogen von 50 Volts und 120 Ampères auf reine Magnesia wirken lässt, die sich in der Mitte des elektrischen Ofens befindet. Arbeitet man mit 360 Ampères und 70 Volts, so schmilzt die Magnesia zu einer milchigen durchscheinenden Masse.

Ditte hat im Jahre 1871 festgestellt, dass die Magnesia sich bei successiver Temperatursteigerung polymerisiert, und dass daher ihre chemischen und thermischen Eigenschaften fortwährenden Änderungen unterliegen. Besonders die Dichte wächst rasch mit der Temperatur.

Ditte hat folgende Zahlen angegeben

	Dichte bei 0°
Bei 350°	3,1932
Bei dunkler Rotglut	3,2482
Bei Weissglut	3,5699

Wir konnten bei unseren Untersuchungen im elektrischen Ofen immer beobachten, dass die nach Schloesing gereinigte Magnesia durch Kohle nicht reduzierbar war. Die Kenntnis dieser Thatsache war für uns von grosser Wichtigkeit, da wir hiernach in der Lage waren, das Innere unserer Öfen aus abwechselnden Magnesia- und Kohlenplatten herzustellen und dieselbe Magnesia auch zur Anfertigung von Tiegeln zu verwenden.

In Anbetracht, dass die Oxyde der alkalischen Erden, Thonerde und Uranoxyd bei der Temperatur des Lichtbogens durch Kohle leicht reduziert werden, erschien uns diese Widerstandsfähigkeit der Magnesia äusserst merkwürdig, und wir schritten dazu, die Dichte des im elektrischen Ofen geschmolzenen Oxydes neuerdings festzustellen.

Die Bestimmungen geschahen in Benzol und absolutem Alkohol unter den von Ditte[1]) in seiner Arbeit sehr genau angegebenen Bedingungen. Jede Zahl der weiter unten folgenden Tabelle ist das Mittel aus vier Versuchen.

Die erste Probe war 10 Stunden in einem mit Retortenkohle geheizten Gebläseofen erhitzt worden. Die zweite Probe stammte von Platten aus teilweise krystallisierter Magnesia, die zwei Stunden hindurch der Einwirkung des elektrischen Bogens ausgesetzt gewesen waren; die dritte war von 50 g Magnesia, die in einem Tiegel des elektrischen Ofens zu einem Stück geschmolzen waren, genommen worden.

Wir erhielten folgende Zahlen:

	Dichte bei 20°
1. Mg O (Gebläseofen)	3,577
2. Mg O (Platten aus dem Ofen)	3,589
3. Mg O (geschmolzene Masse)	3,654

[1]) Ditte. De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur degagée pendant leur combinaison. *Comptes rendus*, t. LXXIII p. 111 und p. 191.

Diese Zunahme der Dichte beweist, dass die Polymerisation der Magnesia bis zu ihrem Schmelzpunkte fortschreitet. Die Dichte kann also zwischen 3,19 und 3,65 schwanken.

Thonerde. — Um die Einwirkung des Bogens auf reine Thonerde zu studieren, brachte man dieselbe in einem Kohletiegel in die Mitte des Ofens. Man kann nämlich unmöglich mit einer kleinen Menge Thonerde arbeiten, die man in die Vertiefung eines Kalk-Ofens brächte, da sich dann sofort ein sehr leicht flüssiges Kalkaluminat bilden würde. Unter einem Bogen von 50 Volts und 25 bis 30 Ampères schmilzt die Thonerde und krystallisiert ausserordentlich rasch beim Abkühlen. Fügt man eine kleine Menge Chromoxyd hinzu, so bemerkt man in der Masse kleine rote Rubinkrystalle. Dieselben sind lange nicht so schön wie die von Frémy und Verneuil hergestellten; da aber der Versuch sehr schnell, in 10 oder 15 Minuten durchgeführt werden kann, wird es vielleicht möglich sein, auf diesem Wege krystallisierte Rubine leicht darzustellen. Wahrscheinlich könnte man in Folge der leichten Verflüchtigung der Thonerde gute Krystalle erhalten. Wir haben dieses Gebiet nicht weiter bearbeitet.

Verwendet man einen stärkeren Strom von 75 Volts und 250 Ampères und lässt man den Versuch durch 20 Minuten im Gange, so schmilzt die Thonerde nicht nur, sondern sie verflüchtigt sich auch, und man findet nichts im Tiegel. Auf diese Weise kann man in wenigen Minuten den berühmten Versuch von Ebelmen wiederholen; die Synthese des Korund durch Verflüchtigung von Borsäure in einem Porzellanofen. Nur ist die Krystallisation verworren, und die Krystalle büssen an Glanz ein, wenn das Experiment sehr kurz, drei bis fünf Minuten dauert. Mit einem Bogen von 300 Ampères und 60 Volts wird geschmolzene Borsäure in wenigen Minuten vollständig verflüchtigt.

Oxyde der Eisengruppe. — Erhitzt man Chromoxyd durch einen Bogen von 30 Ampères und 55 Volts, so schmilzt es und giebt eine schwarze glänzende warzige Masse, die hie und da von dunkel gefärbten kleinen Krystallen dicht durchsetzt ist. Diese letzteren

gaben bei der Analyse durch Aufschliessen mit Salpeter und Fällung mit Quecksilbernitrat folgende Resultate:

	1.	2.	3.	Theoretisch
Chrom	51,82	51,60	52,32	52,22
Sauerstoff	—	—	—	47,78

Die Krystalle sind sehr hart und geben auf Porzellan einen grünen Strich.

Chromoxyd verbindet sich im schmelzenden Zustande sehr rasch mit Kalk. In Kalköfen, worin wir die Affinierung des geschmolzenen Chroms durchgeführt haben, fanden wir oft 100 grammweise diese Doppelverbindung in sehr schönen, glänzenden blättrigen Krystallen, die sich auch manchmal an der Wölbung des Ofens vorfinden.

Mehrere solche Doppelverbindungen konnten wir durch Erhitzen von Gemengen in verschiedenen Verhältnissen von Chromoxyd und Ätzkalk in einem Kalksteinofen erhalten mit einem Strome von 50 Volts und 1000 Ampères. Die geschmolzene Masse zeigte nach dem Entfernen aus dem Ofen oft Hohlräume gefüllt mit kleinen durchsichtigen Krystallblättchen von gelber Farbe, die sich langsam mit Wasser oder Feuchtigkeit zersetzten. Diese Verbindung enthielt nur Kalk und Chromoxyd.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	1.	2.	3.	Theoretisch für Cr_2O_3. 4 CaO.
Chrom.	26,9	26,8	27,6	27,2
Calcium	41,4	42,5	—	41,1

Die Verbindung scheint also der Formel Cr_2O_3. 4CaO. zu entsprechen.

Neben diesen gelben Blättchen fanden wir oft dunkelgrüne, einige Millimeter lange Nadeln, die wir nicht näher untersucht haben.

Mangandioxyd verflüssigt sich rasch unter der Einwirkung des Lichtbogens; unter Aufwallen entweicht Sauerstoff, und es entsteht das Manganoxydul in flüssigem Zustande, welches sich in den Kalk einsaugt unter Bildung einer dunkelbraun gefärbten, krystallisierten

Masse, die wahrscheinlich aus einer Doppelverbindung beider Oxyde besteht.

Eisenoxyd schmilzt rasch und giebt einen Teil seines Sauerstoffes ab; es entsteht das magnetische Eisenoxyd Fe_3O_4 in flüssigem und zum Teil krystallisiertem Zustande.

Auch dieses giebt, wie das Chromoxyd, gut krystallisierende Verbindungen mit Kalk und zwar mit solcher Leichtigkeit, dass es mir stets unmöglich war, Eisen in kleinen zylindrischen Tiegeln aus Ätzkalk, die von unten mit dem Sauerstoffgebläse erhitzt wurden, zu schmelzen. Das unter dieser Bedingung entstehende magnetische Oxyd verbindet sich sofort mit dem Kalk, welcher sich braun färbt, weich wird, zusammenfällt und das flüssige Metall, welches er enthält, ausfliessen lässt Nach Beendigung des Versuches ist der ganze untere Teil des Tiegels in eine von einer Doppelverbindung der Oxyde gebildete Masse verwandelt.

Nickeloxydul gibt eine Schmelze, die mit kleinen, durchsichtigen, grünen Krystallen bedeckt ist.

Kobaltoxydul schmilzt ebenfalls sehr rasch und gibt rosenfarbene Krystalle.

Titansäure. — Titansäure liefert unter der Einwirkung eines Stromes von 50 Volts und 25 Ampères schöne prismatische, dunkelgefärbte Krystalle, welche nach Ansehen und Eigenschaften als Titanoxydul anzusprechen sind. Arbeitet man mit einem Strom von 100 Ampères und 45 Volts, so schmilzt dieses Oxydul zuerst, wird dann nach 3 Minuten langem Erhitzen teilweise dissociiert und ist nach 8 Minuten vollständig verflüchtigt.

Alle bisher beschriebenen Versuche wurden derart ausgeführt, dass jede Berührung der Oxyde mit Kohle vermieden wurde, und die zu erhitzende Masse mehrere Centimeter von dem Bogen entfernt gehalten wurde, um sie nicht der reduzierenden Wirkung des Kohlenstoffdampfes auszusetzen

Kupferoxyd. — Kupferoxyd wird im elektrischen Ofen ganz zersetzt; man erhält kleine Mengen metallischen Kupfers und eine krystallisierte Doppelverbindung von Calciumoxyd und Kupferoxyd.

Zinkoxyd. — Amorphes Zinkoxyd wird in wenigen Augen-

blicken verflüchtigt und liefert durchsichtige, mehrere Centimeter lange Nadeln, die sich an den Öffnungen des Ofens und den Elektroden ansetzen.

Schlussfolgerungen. — Bei einer wenig über 2000° liegenden Temperatur erlangt der Kalk eine genügend grosse Dampftension, um eine reichliche Krystallisation entstehen zu lassen. Ist die von dem elektrischen Bogen erzeugte Hitze noch grösser, so schmilzt der Kalk und die Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Unter Einwirkung noch höherer Temperaturen beginnt dieser Kalk zu sieden und destilliert mit Leichtigkeit. Strontium- und Baryumoxyd krystallisieren und schmelzen bei niedrigeren Temperaturen.

Magnesia liefert ebenfalls unterhalb ihres Schmelzpunktes Dämpfe, die sich zu glänzenden Krystallen kondensieren. Bei einer Steigerung der Temperatur schmilzt sie, aber schwerer als Kalk und geht hierauf in dampfförmigen Zustand über.

Thonerde ist viel leichter flüchtig als Kalk und Magnesia; es ist daher leicht erklärlich, dass man in gewöhnlichen Gebläseöfen Thonerde verdampfen und Korundkrystalle herstellen konnte. Beim Schmelzen entsteht eine krystallinische Masse, die von einer Spur Chrom rubinrot gefärbt wird.

Borsäure, Titanmonoxyd und Zinkoxyd werden im elektrischen Ofen rasch verflüchtigt. Kupferoxyd wird sofort in Sauerstoff und Kupfer, welches abdestilliert, zersetzt.

Die Oxyde der Eisengruppe, die bei hohen Temperaturen stabil sind, liefern geschmolzene, von kleinen Krystallen durchsetzte Massen.

Bei allen unseren Versuchen waren wir also im Stande, durch einfache Temperaturerhöhung die Krystallisation der Metalloxyde durchzuführen.

Seit unseren ersten Untersuchungen in dieser Richtung ist es Dufau, der das Studium dieser Krystallisation der Metalloxyde mit Hülfe des elektrischen Ofens fortsetzte, gelungen, die Existenz folgender Verbindung nachzuweisen: eines Calciumchromits $Cr_2O_3 . CaO$, eines Baryumtetrachromits $4 Cr_2O_3 BaO$, einer Magnesium-

Kobaltoxydverbindung $CoO_3 . Mg$ und einer Verbindung von Nickeloxyd mit Baryumoxyd $2NiO_2BaO$.

Durch Anwendung derselben Methode zur Krystallisation der Sulfide stellte Mourlot Alabandin oder Mangansulfid dar, welches auf nassem Wege bereits von Baubigny und auf trockenem Wege von Gautier und Hallopeau erhalten worden war. Mourlot führte auch die Darstellung der Sulfide von Chrom, Zink, Cadmium und Aluminium aus.

SCHMELZEN UND VERFLÜCHTIGUNG EINIGER FEUERBESTÄNDIGER KÖRPER.

In diesem Kapitel wollen wir diejenigen Versuche besonders hervorheben, welche die Verflüchtigung einiger Metalle und Metalloide und die leichte Destillierbarkeit von Kieselsäure und Zirkonerde beweisen.

Um die Dämpfe dieser feuerbeständigen, bei sehr hohen Temperaturen flüchtigen Stoffe zu kondensieren, bedienten wir uns des innen durch einen Wasserstrom gekühlten Metallrohres, welches bereits bei dem Ofen aus Kalkstein für Tiegel beschrieben wurde.

Als Beispiel wollen wir seine Verwendung bei der Wirkung der Hitze auf zwei stabile Verbindungen der Mineralchemie anführen; das Magnesiumpyrophosphat und Magnesiumsilicat.

Das Magnesiumpyrophosphat wurde während fünf Minuten im elektrischen Ofen der Einwirkung eines Bogens von 300 Ampères und 65 Volts ausgesetzt, wobei sich in wenigen Augenblicken mächtige Dämpfe entwickelten. Das kalte Rohr, welches sich von Anfang an im Ofen befand, wurde vor Beginn des Versuches von einem Wasserstrom von 15,4° durchflossen; am Ende der Operation, im Momente, wo der Ofen sich in voller Thätigkeit befand, hatte das Wasser, welches aus dem Rohre kam, eine Temperatur von 17,5°. Infolgedessen kondensieren sich die Dämpfe, die in der Mitte des Ofens entstehen, mit grösster Leichtigkeit an dem gekühlten Rohre, und als wir dieses dem Ofen entnahmen, konnten wir konstatieren, dass es zum Teil von gewöhnlichem Phosphor bedeckt war, der sich durch Reibung entzündete oder langsam an der Luft oxydiert wurde unter Bildung eines syrupartigen Be-

schlages, durch welchen Silbernitrat reichlich reduziert wurde. Ausserdem konnte man auf dem Rohre die Gegenwart von Magnesia nachweisen[1]).

Bei einem anderen Versuche wurde Asbest (Magnesiumsilicat, welches ein wenig Eisen enthielt) in einem Kohletiegel 6 Minuten lang unter Anwendung eines Stromes von 300 Ampères und 75 Volts erhitzt. Zum Schlusse hinterblieb in dem Tiegel nur eine sehr kleine Menge geschmolzenes Silicat und ein rostbrauner Klumpen von glänzendem Bruch der 1,6% Magnesium und 0,7% Silicium enthielt. Das Kühlrohr war bedeckt von einem grauen Pulver, welches aus Kieselsäure im Überschuss, aus Magnesia und kleinen Mengen Silicium und Kohle bestand. Wir fanden darin durchsichtige Kieselsäurekügelchen, welche Glas ritzten und die deutliche Phosphorsalzperle-Reaktion der Kieselsäure zeigten.

Diese beiden Vorversuche, welche wir aus einer grossen Zahl herausgegriffen haben, beweisen, dass auch die stabilsten Verbindungen bei der Temperatur des elektrischen Bogens zerlegt werden, und dass so die Möglichkeit geboten ist, die Zersetzungsprodukte bequem aufzufangen und zu studieren.

A. — Verflüchtigung von Metallen.

Kupfer. — Ein Stück Kupfer von 103 gr. wird in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen fünf Minuten lang durch einen Strom von 350 Ampères und 70 Volts erhitzt. Nach einer oder zwei Minuten schlagen hell leuchtende Flammen von 0,40 bis $0{,}50^m$ Länge bei den beiderseitigen Elektrodenöffnungen des Ofens heraus, umgeben von Strömen gelb gefärbter Dämpfe, die durch die Bildung

[1]) In dem Tiegel blieb eine graue, poröse, geschmolzene Masse zurück, die bei der Analyse in Bezug auf Phosphorsäure und Magnesia eine ganz andere Zusammensetzung als das verwendete Pyrophosphat zeigte:

	Pyrophosphat	geschmolzene Masse
Phosphorsäure	63,96	43,84
Magnesia	36,04	55,58

von Kupferoxyd, welches von der Verbrennung des Metalldampfes stammt, hervorgebracht werden.

Nach fünf Minuten unterbricht man den Strom. Der Schmelzklumpen, der in dem Tiegel zurückbleibt, wiegt nunmehr 77 g; folglich wurden 26 g Kupfer verflüchtigt.

Rings um den Tiegel in dem horizontalen Teil, der sich zwischen Deckel und Ofen befindet zeigt sich ein breiter Kranz von geschmolzenen Kupferklümpchen, der von der Destillation des Metalles herrührt. Behandelt man den aufgefangenen gelben Dampf mit verdünnter kalter Salzsäure, so geht Kupferoxyd in Lösung, und es hinterbleibt ein Rückstand bestehend aus kleinen Teilchen metallischen Kupfers, die an der Oberfläche geschwärzt und in Salpetersäure löslich sind.

Auf dem kalten Rohre findet sich reichlich metallisches Kupfer.

Silber. – Dass Silber bei hoher Temperatur flüchtig ist, ist bereits lange Zeit bekannt. Im elektrischen Ofen kann man Silber zu vollem Sieden bringen; es destilliert dann bedeutend leichter als Kieselsäure oder Zirkonerde und man erhält im Überschuss geschmolzene Kügelchen, einen amorphen grauen Staub und baumartig verästelte Stücke.

Platin. — Beim Erhitzen im elektrischen Ofen schmilzt Platin in wenigen Augenblicken und verflüchtigt sich alsbald. Man erhält metallisches Platin in kleinen glänzenden Kügelchen und in Staubform auf den minder heissen Teilen der Elektroden oder auf der Oberfläche des unteren Blockes, wenige Centimeter vom Tiegel entfernt.

Aluminium. — Man erhitzt durch 6 Minuten mit einem Strom von 70 Volts und 250 Ampères nnd erhält an dem gekühlten Rohre ein leicht zusammengeballtes graues Pulver, welches beim Schütteln mit Wasser kleine Klümpchen Aluminium zu Boden sinken lässt. Diese Klümpchen haben metallisches Aussehen und werden unter Wasserstoffentwicklung von Salzsäure oder Schwefelsäure angegriffen. Auch aus den Dämpfen, die dem Ofen entströmen, kann man auf einer Asbestplatte kleine mit Thonerde bedeckte Klümpchen auffangen.

Zinn. -- Dauer des Versuches: 8 Minuten; Intensität des Stromes 380 Ampères und 80 Volts. Wenn der Ofen in voller Thätigkeit ist, entwickeln sich nahe den Elektroden ziemlich reichliche weisse Dämpfe. Auf dem Rohre findet man eine kleine Menge in verdünnter Salzsäure löslichen Zinnoxydes, kleine glänzende Kügelchen und eine graue Substanz von faserigem Aussehen, die ein förmliches Gewebe bildet. Dieser faserige Teil nnd die metallischen Kügelchen zeigen unter Einwirkung von Salzsäure eine sehr deutliche Wasserstoffentwicklung; sie bestehen aus metallischem Zinn. Auch an dem äusseren Teil des Ofens kann man leicht, kleine Kugeln von metallischem Zinn gemischt mit Oxyd kondensieren.

Gold. -- Dauer des Versuches sechs Minuten; Intensität des Stromes 360 Ampères, 70 Volts. In den Tiegel waren 107 g Gold gebracht worden, von welchen nach Beendigung der Operation nur 59 g übrig bleiben. Während des Versuches hatten sich reichliche grünlichgelbe Dämpfe entwickelt. Das kalte Rohr war von einem dunkelgefärbten Pulver mit purpurnem Schimmer bedeckt. Unter dem Mikroskope konnte man bei schwacher Vergrösserung genau kleine regelmässige Tröpfchen geschmolzenen Goldes von schöner gelber Farbe unterscheiden. Diese Klümpchen lösen sich rasch in Königswasser; die Lösung zeigt alle Eigenschaften der Goldsalze.

An der Asbestplatte, wo die Dämpfe des Ofens kondensiert wurden, fanden wir an der am stärksten erhitzt gewesenen Stelle sehr kleine metallische Goldkügelchen. Um diese Stelle herum, welche deutlich gelbgefärbt war, fand sich ein roter Kranz und weiter eine schöne dunkelpurpurne Färbung.

Mangan. — Mit diesem Metall, auf dessen Verflüchtigung die Aufmerksamkeit neuestens durch Jordan gelenkt wurde, erhielten wie sehr interessante Resultate. Wir wollen hier nur über einen einzigen Versuch, der uns ganz charakteristisch erschien, berichten.

Dauer des Versuches 10 Minuten, Intensität des Stromes 380 Ampères und 80 Volts. In den Tiegel hatte man 400 g metallisches Mangan gebracht. Während des Experimentes entwickelten sich reichliche Dämpfe und zum Schlusse fanden wir nur einen Klumpen Metallcarbid im Gewicht von wenigen Grammen.

Übrigens findet man stets gar kein Metall mehr im Tiegel, wenn man bei der Darstellung von Mangan im elektrischen Ofen zu lange Zeit erhitzt.

Eisen. — Dauer des Versuches 7 Minuten, Intensität des Stromes 350 Ampères und 70 Volts. Man findet auf dem gekühlten Rohre ein graues Pulver bestehend aus einigen glänzenden sehr dünnen, warzigen, ziemlich dehnbaren Flächen, die sich unter der Messerklinge bogen und einem grauen Staube vom Aussehen des durch Wasserstoff reduzierten Eisens. Dieser Staub wird durch Polieren glänzend; die ganze Probe löst sich in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung.

Auf der Asbestpappe, welche die Metalldämpfe auffängt, findet man kleine Tropfen magnetischen Oxydes und Klümpchen derselben Substanz von schwarzer Farbe und runzeliger Oberfläche.

Uran. — Dauer des Versuches neun Minuten, Intensität des Stromes 350 Ampères und 70 Volts. Auf dem kalten Rohre finden sich kleine reichliche Metallkügelchen vermischt mit einem Niederschlag aus grauem Pulver, welches sich in Säuren leicht unter Wasserstoffentwicklung löst. Die Lösung zeigt alle Eigenschaften der Uransalze. Auf dem Asbestkarton findet man in Menge gelbe Kügelchen, die beim Zerdrücken im Achatmörser eine Oxydkruste abgeben, und graue Farbe und metallisches Aussehen annehmen.

Diese Tropfen destillierten Urans enthalten keinen Kohlenstoff und werden vom Magnet nicht angezogen.

B. — Verflüchtigung von Metalloiden.

Silicium. — Mit einem Strome von 300 Ampères und 80 Volts kann man die Verflüchtigung von Silicium bewerkstelligen. Man findet dann auf dem kalten Rohre kleine Tröpfchen geschmolzenen Siliciums, die durch ein Gemenge von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure angegriffen werden. Diese Tröpfchen sind vermengt mit grauem Staube und ein wenig Kieselsäure. Fängt man

die Dämpfe auf Asbestpappe auf, so bemerkt man, dass ein grosser Teil des Silicium in Kieselsäure übergeführt worden ist.

Die Verflüchtigung des Siliciums kann man man sichtbar machen, indem man sich der auf Seite 154 beschriebenen Anordnung bedient[1]).

Krystallisiertes nach der Methode von Deville oder Vigouroux hergestelltes Silicium wird zwischen die beiden Elektroden gebracht. Sofort nach dem Entstehen des Bogens sieht man ganz genau auf dem Projektionsbilde, wie das Silicium zu schmelzen und dann zu sieden beginnt. Wenn die Elektroden wieder erkaltet sind, findet man an ihren Spitzen, umgeben von gebildetem Graphit, lichtgrüne Krystalle von Siliciumcarbid.

Bor. — Im Tiegel des elektrischen Ofen kann man die Verflüchtigung von Bor nicht durchführen, weil unter diesen Umständen Borcarbid entsteht. Bringt man in den elektrischen Bogen reines, amorphes mit Magnesium[2]) hergestelltes Bor und projiziert man den Versuch wie oben erwähnt, so sieht man, wie das Bor rot wird, sich mit einem grossen grünen Schein umgiebt und dann verschwindet, ohne Erscheinungen des Schmelzens zu zeigen.

Nach Beendigung des Versuches finden sich an dem Ende der Elektrode kleine schwarze geschmolzen aussehende Massen, hie und da krystallähnlich, die aus einem Borcarbid von bestimmter Zusammensetzung bestehen.

Bei letzterem Versuch ist es von grosser Wichtigkeit, mit möglichst reinen Kohleelektroden zu arbeiten. Man darf auch nicht ausser Acht lassen, dass bei einer grossen Menge Bor zu gleicher Zeit mit der Verbindung von Bor mit Kohlenstoff auch Borsäure entstehen kann, die rasch schmilzt und siedet, aber dann leicht durch kochendes Wasser entfernt werden kann.

Aus diesem Experiment können wir den Schluss ziehen, dass

[1]) Siehe auch: H. Moissan. Reproduction du diamant. *Annales de ch. et de ph.*, t. VIII, p. 466.

[2]) H. Moissan. Préparation du bore amorphe. *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 392.

Bor vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht, ohne zuerst flüssig zu werden.

Kohlenstoff. — Dauer des Versuches 15—20 Minuten. Intensität des Stromes 370 Ampères und 80 Volts. Erhitzt man unter diesen Bedingungen einen mit grossen Kohlenstücken gefüllten Tiegel nahe dem Bogen, so verwandelt sich die gesammte Kohlenmasse alsbald in Graphit und nach Beendigung des Versuches findet man auf dem kalten Rohre dünne, sehr leichte durchscheinende kastanienbraun aussehende Blättchen.

Berthelot hat gelegentlich seiner zahlreichen Versuche über die fortschreitende Kondensation des Kohlenstoffs bereits die Existenz einer leichten, kastanienbraun gefärbten Kohle erwähnt. Von dem gleichzeitig verflüchtigten Kalk wird diese Substanz mittelst verdünnter Salzsäure befreit. Der so erhaltene Rückstand verbrennt leicht im Sauerstoffstrom unter Bildung von Kohlensäure. Wir werden später auf das Studium der Eigenschaften dieses Kohlenstoffdampfes eingehender zurückkommen.

C. — Oxyde.

Die vorangehend beschriebenen Untersuchungen über die Krystallisation der Oxyde lieferten einen genügenden Beweis für die Flüchtigkeit dieser Verbindungen, welchen wir nun auch für diejenige solcher Oxyde, wie Kalk, Magnesia und Zirkonerde erbringen wollen.

Kalk. — Mit einem Strome von 350 Ampères und 70 Volts erzielt man die Verflüchtigung von Kalk in 8 bis 10 Minuten. Man findet dann auf dem kalten Rohre den Kalk in Form eines amorphen Staubes ohne Kügelchen. Dem Ofen entströmen reichliche Dämpfe von Calciumoxyd. Mit einem Strom von 400 Ampères und 80 Volts ist der Versuch in fünf Minuten beendet, und mit einem solchen von 1000 Ampères und 80 Volts kann man in fünf Minuten mehr als 100 g Calciumoxyd verflüchtigen.

Magnesia. — Magnesia ist schwerer zu verflüchtigen als Kalk;

ausserdem liegt ihr Siedepunkt nahe dem Schmelzpunkt. Sobald die Magnesia geschmolzen ist, entweichen Dämpfe, die man an dem kalten Rohre kondensieren kann. Das Experiment gelingt unter Anwendung eines Stromes von 360 Ampères und 80 Volts; die Destillation geht sehr schön und sehr rasch von statten mit Strömen von 1000 Ampères und 80 Volts.

Zirkonerde. — Unterwirft man Zirkonerde der Einwirkung der hohen Temperatur des elektrischen Ofens, so schmilzt sie bald. Nach einer Versuchsdauer von 10 Minuten, bei Anwendung eines Stromes von 360 Ampères und 70 Volts entstehen sehr reichliche weisse Rauchwolken, die aus Zirkonerdedämpfen bestehen, da dieselbe bei dieser hohen Temperatur in vollem Sieden befindlich ist. Kondensiert man diese Dämpfe an einem kalten Körper, so erhält man einen weissen Staub, den man durch sehr verdünnte Salzsäure von dem darin enthaltenen Kalk befreit. Nach dem Waschen mit kochendem destilliertem Wasser und dem Trocknen hinterbleibt ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskope als weisse gleichförmige Masse ohne jedes durchsichtige Teilchen erscheint, alle Eigenschaften der Zirkonerde zeigt, Glas mit Leichtigkeit ritzt und eine Dichte von 5,10 besitzt.

In dem Tiegel findet man nach dem Erkalten geschmolzene Zirkonerde mit krystallinischem Bruche und im Innern des Ofens an weniger heissen Stellen manchmal charakteristische Zirkonerdekrystalle, die die Form von durchsichtigen, glasglänzenden Dendriten zeigen, Glas ritzen und von Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

Kieselsäure — Stücke von Bergkrystall wurden in einem Kohletiegel der Einwirkung eines elektrischen Lichtbogens von 350 Ampères und 70 Volts ausgesetzt. In wenigen Minuten schmilzt die Kieselsäure und beginnt nach 7 oder 8 Minuten an zu sieden.

Man beobachtet dann, wie aus den Öffnungen, durch welche die Elektroden hindurchgehen, ein bläulicher Rauch entweicht, leichter als der der Zirkonerde, und zwar in grossen Mengen, so lange der Versuch fortdauert. Man kann die Dämpfe leicht verdichten, indem man in einige Entfernung von den Öffnungen des

Ofens eine umgekehrte Krystallisierschale bringt. Das Innere derselben bedeckt sich rasch mit einer leichten Schicht einer wenig durchsichtigen weissen Substanz von schwach bläulichem Stich. Nimmt man den Inhalt der Krystallisierschale mit Wasser auf und prüft den Rückstand mit der Lupe oder unter dem Mikroskope bei sehr schwacher Vergrösserung, so sieht man, dass derselbe hauptsächlich aus opalisierenden Kügelchen besteht, die sich schnell in Fluorwasserstoffsäure lösen. Diese kleinen, mit freiem Auge sichtbaren Kieselsäurekügelchen (Fig. 6) sind voll; manchmal zeigen sie an einem Punkte eine ausgehöhlte Stelle, als ob die geschmolzene Kieselsäure beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand ihr Volumen verringert hätte. Ausser diesen Kügelchen begegnet man zahlreichen Teilchen amorpher Kieselsäure.



Fig. 6. — Kieselsäurekügelchen.

Will man eine bedeutende Menge dieses Produktes erhalten, so empfiehlt es sich, einen Ofen zu verwenden, dessen Deckel eine Öffnung senkrecht über dem Tiegel besitzt, um den Dampf der Kieselsäure entweichen zu lassen. Man bringt eine Glasglocke oder einen Metall-Rezipienten über diese Öffnung (Fig. 7) und kann so in 10 oder 15 Minuten ungefähr 20 g eines weissen sehr leichten Pulvers erhalten, welches von dem mitgeführten Kalk durch Waschen mit verdünnter Salzsäure befreit wird.

Die Form der verdichteten Kieselsäure hängt natürlich von der Schnelligkeit ab, mit welcher der Dampf abgekühlt wird. Wünscht man zahlreiche Kugeln von Kieselsäure zu erhalten, so darf die Abkühlung nicht zu rasch vor sich gehen. Diese Kiesel-

säure wird von Fluorwasserstoffsäure sehr leicht in der Kälte unter leichtem Aufbrausen gelöst und ebenso leicht von schmelzendem Atzkali und Alkalicarbonaten angegriffen.

Ihre Dichte beträgt 2,4, liegt also ein wenig unter derjenigen



Fig .7. — Elektrischer Ofen mit Einrichtung zur Verflüchtigung von Kieselsäure.

von Bergkrystall. Diese kleinen Kügelchen ritzen Glas mit Leichtigkeit.

Bei Untersuchung des Beschlages, der sich in den Glaskugeln der elektrischen Bogenlampen bildet, fanden wir kleine Kieselsäurekügelchen, identisch mit den eben beschriebenen. Das Opa-

lisieren der Kugeln von Bogenlampen, die einige Zeit im Betriebe gewesen sind, stammt also hauptsächlich von der Verflüchtigung der Kieselsäure her, welche als Verunreinigung in den elektrischen Kohlen vorkommt

Zu erwähnen wäre noch, dass Kieselsäure bei dieser Temperatur mit Leichtigkeit durch Kohle reduziert wird, und ein krystallisiertes Siliciumcarbid und sogar reines Silicium liefert.

Zirkonerde und Kieselerde schmelzen also sehr rasch im elektrischen Ofen und beginnen nach 8 oder 10 Minuten Versuchsdauer su sieden und in gasförmigen Zustand überzugehen.

Schlussfolgerungen. — Bei der hohen Temperatur, die für unsere Versuche durch den elektrischen Bogen erzeugt wurde, werden auch diejenigen Metalle und Metalloide verflüchtigt, die bisher als feuerfest galten. Die stabilsten Verbindungen der Mineralchemie verschwinden im elektrischen Ofen teils durch Zersetzung, teils durch Verflüchtigung. Einzig allein eine Reihe neuer, gut krystallisierter, ausserordentlich stabiler Verbindungen, deren Eigenschaften wir beschreiben werden, sind im Stande, diesen hohen Temperaturen zu widerstehen.

Dies sind die Bor-, Silicium- und Kohlenstoffverbindungen der Metalle.

ZWEITES KAPITEL.

Die verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff.

ERSTER TEIL.

Der amorphe Kohlenstoff.

Von allen Elementen ist der Kohlenstoff dasjenige, welches die merkwürdigsten Allotropien aufweist. Seine einander oft widersprechenden Eigenschaften, der Unterschied in den specifischen Wärmen des Diamanten, des Graphits und des Russes haben seit jeher die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gelenkt.

Die Chemie des Kohlenstoffes liess die Mehrzahl der Grundprinzipien der Pflanzen- und Tierwelt unterscheiden und erkennen, lieferte bei ihrem Ausbau eine ungeheure Zahl neuer Verbindungen und hat einen derartigen Aufschwung genommen, das man mit Recht den schönen Ausspruch von Berthelot darauf anwenden kann: „La Chimie crée l'objet de ses études" („Die Chemie erzeugt selbst den Stoff zu ihrem Studium").

In diesem riesigen Forschungsgebiete haben sich aber die Chemiker eher damit befasst, merkwürdige Verbindungen darzustellen, neue Synthesen zu finden, von denen einige für die Industrie bahnbrechend waren, als unsere Kenntnisse der Eigenschaften

desjenigen Elementes zu erweitern, welches den Ausgangspunkt bildet. Die hypothetische Gestalt des Kohlenstoffatoms wurde oft erörtert, aber über die physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben Kohlenstoffes wurden verhältnismässig wenige Untersuchungen veröffentlicht. Und dieser Gegenstand verdiente wohl neues Studium!

Um die künstliche Herstellung des Diamanten verwirklichen zu können, waren wir genötigt, die allgemeine Erforschung der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes in Angriff zu nehmen.

Wir geben heute eine zusammenfassende Darstellung dieses Gegenstandes und werden uns der Reihe nach mit dem amorphen Kohlenstoff, dem Graphit und dem Diamant befassen.

In dem ersten Teile wollen wir nur den amorphen Kohlenstoff behandeln. Bekanntlich bewegen sich die Eigenschaften dieser Art des Kohlenstoffes in ziemlich weiten Grenzen. Ditte[1]) hat z. B. bereits den Widerstand gegen Oxydationsmittel studiert und durch vergleichende Versuche festgestellt, dass verschiedene Kohlearten beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Jodsäure, bei verschiedenen Temperaturen angegriffen werden.

Nach einigen Versuchen mit Jodsäure, Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure haben wir als Oxydationsmittel ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat gewählt.

Mehrere Forscher haben sich mit der Darstellung von amorphem Kohlenstoff befasst; von den hierauf bezüglichen Arbeiten wollen wir besonders die von Gore[2]) erwähnen. Gore stellte fest, dass Kohlenstoff in flüssiger Kohlensäure, flüssigem Cyan und flüssigem Chlorwasserstoff unlöslich sei und erforschte die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur auf Silber, Blei und Quecksilber.

Auch versuchte er, eine Volta'sche Kette, bestehend aus Platin- und Aluminiumplatten auf Kohlenwasserstoffe oder organische Ver-

[1]) Ditte. Recherches sur l'acide iodique. *Thèse de la Faculté de Sciences de Paris* No. 322, 1870.

[2]) Gore. *Chemical News* vol. L, p. 125, 1884.

bindungen wirken zu lassen, wobei jedoch meist keine Zersetzung eintrat.

Amorpher Kohlenstoff entsteht bekanntlich bei einer Anzahl von Zersetzungs-Reaktionen z. B. bei der Einwirkung von Natrium und Magnesium auf Kohlensäure. Winkler[1]) hat sich eingehender mit dem Studium der Einwirkung von Magnesium auf die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden befasst und festgestellt, dass hiebei amorpher Kohlenstoff gebildet wird, ohne aber auf die Eigenschaften des erhaltenen Körpers einzugehen.

Hieher gehört auch die Arbeit von Dragendorff über die Entstehung freien Kohlenstoffes bei der Einwirkung von Phosphor auf geschmolzenes Alkalicarbonat[2]) und der Teil der Arbeit von Gore, in welchem er die Reaktion zwischen Phosphor und geschmolzenem Cyankalium beschreibt.

Bei diesen verschieden Reaktionsvorgängen, wird sichtlich sehr viel Wärme entwickelt. Wir werden uns nicht mit den unter solchen Umständen erhaltenen Kohlenstoffarten befassen; unser ganzes Bestreben war darauf gerichtet, Kohlenstoff bei einer möglichst niedrigen Temperatur und bei sehr langsamem Reaktionsverlauf in Freiheit zu setzen.

Die schönen Untersuchungen von Berthelot über die verschiedenen Arten des Kohlenstoffs, über die pyrogenen Carbide, über die Synthese des Acetylens aus dampfförmigem Kohlenstoff, über die Humussäuren bilden zusammen die bemerkenswertesten, bisher auf diesem Gebiet unternommenen Forschungen.

Käuflicher Kienruss. — Der Kienruss, welcher den Gegenstand unserer Untersuchung bildete, stammte von Petroleum, welches durch Erhitzen zersetzt worden war. Seine Entstehungstemperatur ist zwar nicht genau fixierbar, liegt aber für den grössten Teil der Masse wenig über der dunklen Rotglut. Wir bedienten uns seiner als Vergleichsobject bei dem Studium des amorphen Kohlenstoffs.

[1]) C. Winkler. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIII. p. 2642, 1890.

[2]) Dragendorff. *Chemisches Centralblatt*, p. 865, 20. November 1861.

Der Russ wurde durch successive Behandlung mit Benzol, Alkohol und Äther gereinigt; diese Reinigung ist unerlässlich, und es werden auf diese Weise eine Menge Kohlenstoffverbindungen entfernt.

Nach der Extraktion mit Äther wird das lufttrockene, schwarze Pulver in einen Trockenschrank gebraucht, dessen Temperatur langsam bis 150° steigt[1]). Dieser Kienruss schwimmt auf Jodallyl von der Dichte 1,87 und sinkt in Propyljodid von der Dichte 1,78 zu Boden.

Er ist jedoch nach diesem Prozess noch lange nicht rein, sondern hält mit grosser Zähigkeit kleine Mengen Kohlenwasserstoffe, Wasser, dessen Entfernung unmöglich ist, sowie etwas Stickstoff zurück.

Zur Analyse erhitzt man vorerst im Vacuum bei der Temperatur des Weichwerdens von gewöhnlichem Glase, um die Substanz zu polymerisieren und einwirkungsfähiger zu machen. Wasser und Spuren von Kohlenwasserstoffen entweichen, und man erhält folgende Ziffern[2]):

Asche	0,22	0,34
Kohlenstoff	93,21	92,86
Wasserstoff	1,04	1,20

Berechnet man den Wasserstoff auf Wasser, so wird 100 überschritten; daraus geht hervor, das eine kleine Menge Wasserstoff, weniger als 1% ohne Zweifel aus Kohlenwasserstoffen, und der Rest aus Wasser stammt, welches man aus Kienruss niemals vollständig entfernen kann. Die Menge Wasser ist viel grösser, wenn man das Trocknen im Vacuum und bei dunkler Rotglut unterlässt.

Der rohe Kienruss gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Kohlenstoff	87,49
Wasserstoff	2,76

[1]) Die Behandlung mit Alkohol und Aether ist lange fortzusetzen, um die letzten Spuren Benzol zu entfernen, welches von dem Russ leicht zurückgehalten wird.

[2]) Die beiden Analysen wurden an verschiedenen Mustern ausgeführt.

Berechnet man den Wasserstoff auf Wasser, so erhält man

$$C\ 87{,}49 + H_2O\ 24{,}88 = 112{,}37.$$

Die Zahl 2,76 umfasst den Wasserstoff des Wassers und den anderer Verbindungen, welche organischer Natur, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe, sind.

Dass in dem amorphen Kohlenstoff immer Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff oder andere einfache Körper vorhanden sind, war seit langem bekannt, und wir werden noch vielen Beispielen davon begegnen.

Berthelot zog aus diesen wichtigen Tatsachen folgende Schlüsse:

„In Wirklichkeit kann man die Kohle nicht als einen „echten Grundstoff ansehen, sondern sie gleicht im Gegen„teil einer hochmolekularen Kohlenstoffverbindung mit „ausserordentlich wenig Wasserstoff und ausserordentlich „grossem Äquivalentgewicht. Der reine Kohlenstoff bedeutet „gewissermassen einen Grenzzustand, der nur mit Mühe „durch die Einwirkung der höchsten Temperatur, die wir „erzeugen können, erreicht werden kann. So wie wir sie „in freiem Zustande kennen, stellt sie die äusserste Grenze „der molekularen Kondensation vor, d. h. einen Zustand, „der so weit als nur möglich von dem des Elementes „Kohlenstoff entfernt ist, wenn dieser vollständig in gas„förmigen Znstand übergeführt und dem Wasserstoff ver„gleichbar ist. Dies erklärt die Thatsache, dass Kohlen„stoff niemals bei Reaktionen bei niedriger Temperatur als „solcher frei wird, entgegengesetzt dem, was bei Wasser„stoff und den meisten chemischen Elementen der Fall ist[1]).“

Nachdem die Zusammensetzung des Kienrusses ermittelt worden war, wurden an dem durch Lösungsmittel gereinigten, aber nicht calcinierten[2]) Muster folgende Untersuchungen ausgeführt.

[1]) BERTHELOT. Théorie des corps pyrogénés. *Ann. de Chim. et de Phys.* 4e série t. IX. p. 475.

[2]) Berthelot stellte fest, dass Kienruss eine Spur Graphit enthält, infolge

Behandelt man diesen Kienruss mit einem Gemisch von 100 g Schwefelsäure und 16 g Kaliumbichromat und erwärmt, so tritt bei 60° eine Reaktion unter leichtem Aufwallen und Kohlensäureentwicklung ein.

Zur Ausführung dieses Experimentes bringt man ca. 0,01 g Russ in ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser, auf dessen Boden sich 2 cc des Oxydationsgemisches befinden. Das Rohr ist oben ausgezogen; das in Form eines umgekehrten U abgebogene Ende lässt man in ein kleines Reagensrohr mit klarem Barytwasser eintauchen. Sobald die Gasentwicklung eintritt, trübt sich das Barytwasser. Der kleine Apparat befindet sich nebst einem Thermometer mitten in einem Glycerinbade.

Die Verbrennungstemperatur in Sauerstoff wurde auf thermoelektrischem Wege nach Le Châtelier als bei 371° liegend ermittelt.

An diesem, wie oben beschrieben, gereinigten Russ konnten wir den Einfluss der Temperatur auf die Polymerisation dieses Körpers feststellen. Zu diesem Behufe dienten folgende Versuche:

1. Der Kienruss wurde 5 Minuten hindurch in einem kleinen Porzellantiegel über dem Luftgebläse bei 910° geglüht. Von dem Chromsäuregemisch wird er nachher erst bei 90° angegriffen und entzündet sich in einer Sauerstoffatmosphäre bei 440°.

2. Setzt man das Glühen bei derselben Temperatur durch 3 Stunden fort, so begann die Einwirkung des Oxydationsgemisches bei 95° und der Entflammungspunkt in Sauerstoff stieg auf 476°. Die Dichte betrug 1,87.

3. Nach sechsstündigem Glühen wurde der Kienruss von Chromsäuregemisch bei 99° angegriffen und verbrannte in Sauerstoff bei 506°.

Es erfolgt also die durch die Wärme bewirkte Polymerisation des Kohlenstoffes bei konstanter Temperatur nicht augenblicklich, sondern schreitet mit der Zeit immer weiter fort.

der Einwirkung von Wärme und Oxydation. Berthelot. Recherches sur les états du carbone. *Ann. de Chim. et de Phys.* 4e série t. XIX. p. 392.

Amorpher Kohlenstoff, erhalten durch unvollständige Verbrennung von Acetylen. — In Folge der leichten Gewinnung von Acetylen aus dem geschmolzenen und krystallisierten Calciumcarbid, dessen Herstellung im elektrischen Ofen von mir angegeben wurde, waren wir in der Lage, diesen genau studierten Kohlenwasserstoff in reinem Zustande als Ausgangsmaterial zur Darstellung amorphen Kohlenstoffs zu verwenden.

Man lässt Acetylengas an den Enden von Glasröhren von 6 ^{mm} Durchmesser verbrennen. Über jeder Flamme befindet sich ein Kupferzylinder von 3 ^{cm} Durchmesser, der von einem kalten Wasserstrom durchflossen wird. Der Russ bildet auf dem Metall einen schwammförmigen, voluminösen Beschlag.

Unter dem Mikroskop zeigt dieser Kohlenstoff keine gleichmässige Färbung; einzelne Teilchen sind mehr oder weniger braun gefärbt. Beim Erhitzen entweichen flüchtige Substanzen; mit Benzol kann man kleine Mengen von Kohlenstoffverbindungen extrahieren. Stickstoff ist sehr wenig, Cyanverbindungen sind gar nicht darin enthalten. Dieser Kohlenstoff ist von grösserer Reinheit als der Kienruss des Handels.

Dieses Muster wurde durch successive Behandlung mit Benzol, Alkohol und Äther gereinigt.

Nach der Gesamtheit ihrer Eigenschaften steht dieser amorphe Kohlenstoff dem Kienruss sehr nahe; durch das Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat wird sie bei 92^0 angegriffen; die Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt bei 375^0 und die Dichte beträgt 1,76.

Beim Erhitzen im Vacuum bis zur Dunkelrotglut entweichen keine flüchtigen Kohlenwasserstoffe, sondern nur Wasser; die Analyse gab hierauf folgende Resultate:

	1.	2.
Asche	0,12	0,80
Kohlenstoff . . .	92,71	92,53
Wasserstoff . . .	0,96	1,00

Der durch unvollständige Verbrennung von Acetylen erhaltene amorphe Kohlenstoff ist demnach reiner als der Kienruss; die Analyse

zeigt, dass auch diese eine gewisse Menge Wasser enthält, welche bei dunkler Rotglut nicht entweicht.

AMORPHER KOHLENSTOFF ERHALTEN BEI DER EXPLOSION VON ACETYLEN. — Berthelot hat gezeigt, dass man Acetylen mit Leichtigkeit durch die Explosion einer kleinen Knallquecksilberpatrone plötzlich in seine Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegen könnte [1]). Herr Vieille war so liebenswürdig, uns eine bedeutende Menge dieses amorphen Kohlenstoffes zur Verfügung zu stellen.

Diese Art Kohlenstoff enthält nur Spuren Wasserstoff, dafür aber eine gewisse Menge Blei, welches von den Verschlussstücken des Explosionsapparates herrührt.

Unter dem Mikroskop zeigt dieser Kohlenstoff eine schöne schwarze Farbe. Die Analyse ergab

	1.	2.	3.
Asche	7,21	7,51	8,03 [2])
Kohlenstoff	92,30	92,61	92,52
Wasserstoff	0,41	0,40	0,40

Dieser amorphe Kohlenstoff ist, abgesehen von dem darin enthaltenen Blei, einer der reinsten, die wir untersucht haben. Er enthält nur sehr wenig Wasserstoff, und wir hüteten uns auch, ihn mit irgend einer Flüssigkeit zu behandeln. An Säuren, Alkalien oder Kohlenwasserstoffe giebt er keine Kohlenstoffverbindungen ab und enthält auch keine Spur Stickstoff.

Durch verschiedene Oxydationsmittel wurde dieser Kohlenstoff bei folgenden Temperaturen angegriffen:

Kaliumpermanganat (6,5 g 100 H_2O)	98°
Käufliche rauchende Salpetersäure	80°
Reine „ „	106°
Chromsäuregemisch (wie früher)	88°

Die Verbrennung in Sauerstoff trat bei 385° ein.

Man kann sofort .den Einfluss der Temperatur und vielleicht

[1]) BERTHELOT. De la force des matières explosives. t. I. p. 109.

[2]) Diese Analysen zeigen ebenso, wie die vorangehenden, dass der amorphe Kohlenstoff nicht ganz homogen ist.

auch des Druckes auf diesen amorphen Kohlenstoff erkennen. Die Einwirkung von Chromsäuregemisch und die Verbrennung in Sauerstoff tritt bei höheren Temperaturen ein, als bei der Kohle, die durch Verbrennung von Acetylen in der Luft erhalten wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke. — Lässt man rauchende Schwefelsäure bei 200° während 48 Stunden auf Stärke einwirken, so entsteht eine schwarze Substanz, die durch Waschen mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Äther gereinigt wird.

Das erhaltene schwarze Pulver, welches unter dem Mikroskope ziemlich homogen erscheint, ist kein reiner Kohlenstoff, sondern eine organische Substanz, reicher an Kohlenstoff als die Humussäuren von Berthelot und André[1]) Durch die teilweise Löslichkeit in Alkalien, wird der Beweis erbracht, dass man es hier nur mit einem Übergangsprodukt einer Annäherung an das Element Kohlenstoff zu thun hat.

In der That gab diese schwarze Substanz, bei 400° getrocknet, folgende Analysenresultate:

Asche	2,64
Kohlenstoff	79,69
Wasserstoff	2,29

Erhitzt man die schwarze Substanz, welche man durch Zersetzung von Zucker mit rauchender Schwefelsäure erhält, unter Luftzutritt, so wird der grösste Teil der organischen Substanz zerstört und man erhält einen weniger unreinen Kohlenstoff[2]). Thatsächlich enthält diese:

Asche	4,26
Kohlenstoff	88,21
Wasserstoff	0,75

[1]) Berthelot und André haben jüngst die schwarze Substanz untersucht, die bei Einwirkung concentrierter Salzsäure auf Zucker in Siedehitze entsteht. Es ist eine Humussäure mit nur 63–64 % Kohlenstoff. Berthelot et André. *Annales de Chimie et de Physique.* 6e série t. XXV. p. 364, 1892.

[2]) Dieser Kohlenstoff enthält immer eine gewisse Menge Schwefel, der einen integrirenden Bestandteil des Moleküles bildet.

Da aber dieser unreine Kohlenstoff durch die Einwirkung der Hitze bereits polymerisiert ist, so ist er für uns von keinem Interesse.

EINWIRKUNG VON EISENCHLORID AUF ANTHRACEN. — Erhitzt man reines blättrig krystallisiertes Anthracen mit einer gesättigten Eisenchloridlösung bei 180⁰ am Rückflusskühler, so tritt eine ziemlich lebhafte Zersetzung ein. Nach 24 Stunden hinterbleibt ein dunkel kastanienbraun gefärbtes Pulver, welches nach dem Trocknen schwarz wird.

Man behandelt dasselbe mehrmals erst mit Salzsäure, hierauf mit kochendem Wasser, und extrahiert endlich mit Benzol, Alkohol und Äther; dieses letztere muss gründlich und wiederholt geschehen, da nur dann der grössere Teil der Kohlenwasserstoffe entfernt wird, welche dieses Pulver mit grössten Hartnäckigkeit zurückhält.

Das so gereinigte Produkt besteht aus einem Gemenge eisenhaltiger organischer Substanzen und lässt beim Erhitzen flüchtige Stoffe entweichen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Asche	21,29
Kohlenstoff	62,17
Wasserstoff	0,91

Auch dieses ist ein kohlenstoffhaltiges Übergangsprodukt. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz nicht homogen; besonders wurden feine Nadeln bemerkt, die leicht als Chlorid von Julin C_6 Cl_6 zu erkennen waren. Die Asche enthält sehr viel Eisenoxyd; Eisen ist auch ein Bestandteil der Verbindung. Diese Methode liefert keinen reinen Kohlenstoff.

EINWIRKUNG DER HITZE AUF TETRAJODKOHLENSTOFF. — Tetrajodkohlenstoff, wurde nach einer früher von uns angegebenen Methode durch Einwirkung von Borjodid auf Chlorkohlenstoff[1]) rein und krystallisiert dargestellt.

Im Vacum auf 200⁰ erhitzt zerfällt er in Perjodaethylen

[1]) H. MOISSAN. Étude du tétraiodure de carbone. *Comptes rendus* t. CXIII. p. 19. 6. Juli 1891.

$C_2 J_4$, Jod und eine schwarze Substanz, welche unter dem Mikroskop vollständig amorph erscheint.

Dieses amorphe schwarze Pulver könnte man beim ersten Anblick für eine Art Kohlenstoff halten; dies ist aber nicht der Fall; es ist eine Verbindung von Jod mit Kohlenstoff, ein neuer Beweis für die Schwierigkeit, bei niedriger Temperatur Kohlenstoff von Körpern, mit denen er verbunden ist, zu trennen.

Bei der Analyse fanden wir nur 45,44 % Kohlenstoff, aber keinen Wasserstoff.

Wir wollen auch daran erinnern, dass bei der Zersetzung von Fluorkohlenstoffverbindungen durch Erhitzen bei dunkler Rotglut Russ gebildet wird[1]).

Zersetzung des Tetrajodkohlenstoffs am Lichte. — In früheren Untersuchungen haben wir ermittelt, dass Tetrajodkohlenstoff unter Einwirkung des Lichtes Jod abgab und ein neues Jodid $C_2 J_4$ (Perjodaethylen) entstehen liess, welches wir *Kohlenstoffprotojodid* genannt haben. Stellt man diesen Versuch im Vacuum und mit gut getrocknetem Tetrajodid an, so vollzieht sich die Zersetzung in Jod und Protojodid unter Einwirkung des Lichtes in 3 oder 4 Wochen. Die Zersetzung ist vollständig; Kohlenstoff wird nicht frei.

Enthält das Rohr eine kleine Menge Feuchtigkeit, so kann die Zersetzung mannigfaltiger werden; es bilden sich dann schwarze, amorphe Produkte, die nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, sondern Spuren von Wasserstoff und eine beträchtliche Menge Jod enthalten.

Wirkung des Elementes von Smithson auf Kohlenstoffprotojodid (Perjodaethylen). — Dieses Experiment wurde auf folgende Weise angestellt: ein Element von Smithson bestehend aus einem Zinnblech, auf welchem ein Goldblatt aufgerollt war, wurde in eineLösung von Tetrajodkohlenstoff in Sulfokohlensäure gebracht. Das Rohr, welches die Flüssigkeit enthielt, wurde ausgezogen, mit Kohlensäure gefüllt, an der Pumpe evacuiert und zugeschmolzen.

[1]) H. Moissan. Fluorures de carbone. *Comptes rendus* t. CX. p. 276, 951.

Das Experiment war im August 1892 begonnen und am 6. Mai 1896 beendet worden, hatte also vier Jahre gedauert.

Auf der Oberfläche des Zinns fand man schöne Krystalle von Jodzinn und auf dem Goldblatte einen sehr schwachen, aus einem schwarzen Pulver bestehenden Überzug, welcher unter dem Mikroskop vollständig amorph erscheint, kastanienbraun gefärbt ist und von Salpetersäure leicht angegriffen wird. Der Überzug war gleichmässig auf dem Metallbleche verteilt und scheint in Folge seines geringen Leitungsvermögens der elektrochemischen Reaktion ein Ziel gesetzt zu haben. Die gewonnene Menge war zu gering, um die Analyse und die Bestimmung der Angriffs- oder Verbrennungstemperatur auszuführen. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist wahrscheinlich kein reiner Kohlenstoff, ist aber allerdings in Säuren, mit Ausnahme concentrierter Salpetersäure, und in Kohlenwasserstoffen vollständig unlöslich und bei Behandlung mit 25 procentigem Ätzkali wird dieses Reagens nicht gefärbt.

Bei diesem Versuche, welcher bei gewöhnlicher Temperatur und unter der langsamen Wirkung einer sehr schwachen elektrolytischen Zersetzung durchgeführt wurde, trat der erhaltene schwarze Niederschlag in amorphem Zustande auf; auf diesen Punkt hatten wir unsere Untersuchungen hauptsächlich gerichtet.

Berthelot hatte bereits die Bildung von amorphem Kohlenstoff bei der langsamen Verbrennung von Acetylenkupfer bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt[1]).

Zersetzung von Tetrajodkohlenstoff durch Einwirkung von Zinkfeile. — In ein solches Glasrohr, wie voranstehend beschrieben, brachten wir Zinkfeile und eine Lösung von Tetrajodkohlenstoff in Sulfokohlensäure. Der Versuch war im August 1892 begonnen und im Mai 1896 beendet worden.

Beim Öffnen des Rohres zeigte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt, zum Beweis der Überführung des Tetrajodids in Proto-

[1]) Berthelot. Récherches sur les états du carbone. *Ann. de Chim. et de Phys.* 4e série t. XIX. p. 392.

jodid. Die Metallspäne waren mit einer dunkelbraun gefärbten Schicht überzogen.

Das Metall wurde mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt; es entwickelte sich ein Gas mit einem Geruche, der an den der Sulfine erinnerte, und es hinterblieb ein schwarzbraun gefärbtes Pulver. Dieser Rückstand wurde in Wasser suspendiert, hierauf mit Alkohol und sehr reinem Benzol erschöpft und zuletzt von neuem mit 95grädigem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100⁰ erhielt man ein schwarzes, sehr leichtes amorphes Pulver, welches in der Wärme an Benzol nichts abgab und in kochender Kalilauge und in Salzsäure unlöslich war. Nach seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften gleicht es so ziemlich der mit dem Element von Smithson erhaltenen Substanz. Auf dem Platinblech verbrennt es mit Leichtigkeit und hinterlässt einen leichten Rückstand von Zinkoxyd.

Einwirkung einiger Metalle auf Tetrajodkohlenstoff. — Gleichzeitig mit dem voranstehend beschriebenen Versuche, setzten wir eine Anzahl von Rohren unter denselben Bedingungen an. Sie enthielten eine Lösung von Tetrajodkohlenstoff in Sulfokohlensäure mit Natrium, Silber, Quecksilber, Blei und Magnesium und blieben ebenfalls vier Jahre lang sich selbst überlassen.

Durch Natrium, Silber, Quecksilber und Blei wurde das Tetrajodid in Protojodid übergeführt, ohne Bildung von freiem Kohlenstoff.

Nur mit Magnesium erhielten wir ein anderes Resultat; die bei diesem Versuch verwendeten Magnesiumstreifen waren mit einem schwachen schwarzbraunen Überzug bedeckt, welchen wir durch Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure als einen sehr feinen Staub isolieren konnten, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm.

Unter dem Miskroskop erscheint diese Substanz durchaus amorph; sie ist dunkel kastanienbraun gefärbt, verbrennt in Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure und enthält nur Spuren von Jod und Magnesium. Die Metallstreifen waren vollständig davon umgeben; es war ein Gewebe gebildet, welches eine weitere Zer-

setzung zu verhindern schien. Meiner Ansicht nach ist das Entstehen freien Kohlenstoffes unter diesen Umständen thatsächlich einem elektrochemischen Vorgange zuzuschreiben, der daher stammen mag, dass die Magnesiumstreifen nicht homogen sind, und der Wirkung des Elementes von Smithson zu vergleichen ist.

Jedenfalls besass dieser langsam auf den Magnesiumstreifen abgelagerte Kohlenstoff alle Eigenschaften des am leichtesten angreifbaren Kohlenstoffes, grosse Leichtigkeit, keine Härte und ganz amorphen Aggregatzustand.

Kohlenstoff erhalten durch Reduktion von Kohlensäure mit Bor. — In ein Rohr aus böhmischem Glase, durch welches ein Strom gut getrockneter Kohlensäure hindurchgeht, bringt man etwas reines Bor. Beim Erhitzen zu dunkler Rotglut verbrennt das Bor in der Kohlensäure unter lebhafter Feuererscheinung. Es hinterbleibt ein schwarzer poröser Zylinder, welcher beim Behandeln mit Wasser amorphen Kohlenstoff abgiebt. Dieses Pulver wird zur Entfernung der letzten Spuren Bor im Chlorstrom geglüht, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Diese Kohle wurde also bei hoher Temperatur durch eine Reaktion ohne Wasserstoff erhalten; sie ist rein, aber schon polymerisiert und schwer angreifbar. Mit dem Oxydationsgemisch giebt sie bei 80° Kohlensäure und brennt in Sauerstoff bei 490°, gleicht also hierin dem geglühten Kienruss.

Der Kohlenstoff ist ziemlich rein; die Analyse ergab:

Asche	0,96
Kohlenstoff	86,16
Wasserstoff	1,41

Dies giebt:

Asche 0,96 + C 86,16 + H_2O 12,70 = 99,82.

Schlussfolgerungen. — Wir haben das Studium eines bereits bekannten amorphen Kohlenstoffs, des Kienrusses, wieder aufgenommen, haben denselben gereinigt, und nachgewiesen, dass seine Polymerisation unter dem Einfluss der Wärme nicht augenblicklich erfolge, sondern mit der Zeit fortschreite. Diese Polymerisation bewirkt eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur in Sauerstoff und eine

Steigerung der Widerstandsfähigkeit gegen ein bestimmtes Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure.

Hierauf beschäftigten wir uns mit der Untersuchung des amorphen Kohlenstoffs, der durch die unvollständige Verbrennung eines bestimmten Kohlenwasserstoffes wie des Acetylen und durch die Explosion desselben Kohlenwasserstoffes unter schwachem Drucke erhalten wird. Letzterer ist schon widerstandsfähiger.

Diese verschiedenen Kohlenstoffarten waren alle durch Reaktionen erhalten worden, bei welchen eine bedeutende Wärmemenge mitwirkte; wir trachteten, Kohlenstoff bei niedriger Temperatur herzustellen.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke und von Eisenchlorid auf Anthracen lieferte nur organische Produkte, schwarze Verbindungen, reicher an Kohlenstoff als die Humussäuren von Berthelot und André.

Die Zersetzung in der Wärme von Tetrajodkohlenstoff bei 180° ergab ebenfalls ein schwarzes Pulver, noch reich an Jod, ein Zwischenprodukt zwischen dem Ausgangsmaterial und dem wahren Elemente Kohlenstoff. Dieser neue Versuch kann zur Bekräftigung der Berthelot'schen Theorie für die Zersetzung von organischen Substanzen durch Erhitzen dienen.

Die langsame Einwirkung des Elementes von Smithson auf Perjodaethylen in Sulfokohlensäure lieferte nur eine sehr kleine Menge eines dunkelbraun gefärbten, in Kalilauge unlöslichen Pulvers, welches von concentrierter Salpetersäure leicht angegriffen wurde. Zinkfeile mit Tetrajodkohlenstoff gaben ein ähnliches Resultat

Endlich untersuchten wir noch eine andere Kohlenstoffart, welche bei der Zersetzung von Kohlensäure durch Bor in dunkler Rotglut gebildet wurde.

Die Dichte des reinsten ungeglühten Kienrusses beträgt 1,76.

Zunächst lässt sich aus diesen Versuchen die Schwierigkeit erkennen, reinen amorphen Kohlenstoff darzustellen.

Wird der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck gebildet, so erscheint er in Form eines unfühlbaren, kastanienbraunen Pulvers, von geringem Gewichte und geringer

Härte, welches durch Salpetersäure oder Chromsäure leicht oxydiert wird.

Dieser Kohlenstoff enthält immer eine gewisse Menge einfacher Stoffe, wie Wasserstoff, Jod, Blei, Zink etc., welche bei der Reaktion zugegen sind. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, muss man ihn erhitzen, wodurch die Polymerisation eintritt.

Alle Arten amorphen Kohlenstoffes halten Wasser mit grösster Hartnäckigkeit zurück.

Wie immer die Darstellung dieses Kohlenstoffes geschehen mag, langsam oder schnell, in der Kälte oder bei dunkler Rotglut, ob das erhaltene Produkt rein sei oder nicht; folgendes ist immer der Fall: der gebildete Kohlenstoff hat keine Härte, eine Dichte, die unter 2 liegt und ist stets amorph.

ZWEITER TEIL.

Der Graphit.

ALLGEMEINES. — Vor den Untersuchungen von Berthelot war der Graphit nicht als bestimmte Gattung charakterisiert. Mit dem allgemeinen Namen Graphit bezeichnete man früher alle jene Kohlenstoffarten, welche beim Reiben auf Papier eine graue glänzende Spur hinterlassen. Damals konnte Molybdaenit mit Graphit verwechselt werden.

Unter Anwendung der merkwürdigen Reaktion von Brodie zur Analyse eines Gemenges von verschiedenen Kohlevarietäten konnte Berthelot den Graphit folgendermassen definieren:

„Jeder Kohlenstoff, der im Stande ist, durch Oxydation ein Graphitoxyd zu liefern [1].“

Diese Eigenschaft entschied die Einteilung der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs endgiltig; die drei Gruppen, Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff umfassen nun alle Arten dieses Elementes, die man in der Natur findet oder die von Menschenhand hergestellt werden können.

Das Graphitoxyd wird meist nach der Methode von Brodie erhalten, indem man Graphit in der Hitze der oxydierenden Wirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure unterwirft. Es entsteht eine meist krystallinische Masse mit der Eigenschaft, durch Erwärmen unter bedeutender Volumzunahme

[1] BERTHELOT. Recherches sur les états du carbone. *Ann. de Chim. et de Phys.* 4e série t. XIX. p. 392.

und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes von Pyrographitoxyd zu verbrennen[1]).

Berthelot hat die Bedingungen dieser Oxydation mit Sorgfalt beschrieben und dieselbe zum Studium der früher als solche bekannten Graphite verwendet.

Ich habe die Untersuchung auf einige natürliche Graphite und auf die Graphitproben ausgedehnt, welche ich bei meinen Arbeiten über die Chemie der hohen Temperaturen in grosser Zahl erhalten konnte.

Wendet man rauchende Salpetersäure und chlorsaures Kalium genau nach der Vorschrift von Berthelot an, so kann die Farbe des Graphitoxyds von grün oder kastanienbraun bis gelb variieren, und zur vollständigen Oxydation ist oft eine sechs- bis achtmalige Wiederholung der Operation notwendig. Anders ist es bei Verwendung einer Salpetersäure, welche aus frisch geschmolzenem Salpeter und ausgekochter Schwefelsäure in grossem Überschuss hergestellt ist.

Fügt man zu dieser concentrierten, wasserfreien Salpetersäure den trockenen Graphit und hierauf gut getrocknetes, chlorsaures Kalium hinzu, so geht die Oxydation viel rascher vor sich und beginnt bei natürlichen Graphiten bereits am Ende der ersten Operation. Man muss einen grossen Überschuss von Kaliumchlorat für das Gewicht des zu oxydierenden Graphites verwenden, die Operation durch 12 Stunden im Gange erhalten und bei der Temperatur von 60^0 abbrechen.

Diese Temperatur darf zu Anfang nicht erreicht werden, da sonst Explosionen von oft bedeutender Heftigkeit eintreten könnten. Auch das Hinzukommen kleiner Mengen organischer Substanz zu dem Reaktionsgemisch ist zu vermeiden.

Zu Ende dieser Oxydationsprozesse besitzt das in mehr oder

[1]) Diese Reaktion findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, nimmt aber dann sehr viel Zeit in Anspruch. Bringt man in ein geschlossenes Rohr Graphit von Ceylon, Kaliumchlorat und Salpetersäurehydrat und überlässt das Ganze bei Laboratoriumstemperatur sich selbst, so findet man nach einem Jahre den Graphit zum Teil in Graphitoxyd verwandelt.

weniger schönen Krystallen erhaltene Graphitoxyd immer dasselbe fettige Aussehen und dieselbe lichtgelbe Farbe.

Zuweilen erhält man ein fast farbloses Graphitoxyd. Wir machten auch folgende Beobachtung: Wirft man gut getrocknetes Kaliumchlorat in äusserst concentrierte Salpetersäure, so löst es sich sofort und es entsteht eine orangerote Färbung. Unter diesen Verhältnissen ist bei 60⁰ die Überführung jeder beliebigen Art Graphit in Graphitoxyd nach 10 Stunden vollständig. Die kleinste Spur Feuchtigkeit verhindert die Entstehung der roten Färbung und beeinträchtigt bedeutend die Geschwindigkeit der Überführung.

An diese erste Untersuchung knüpfte ich die Messung der Verbrennungstemperaturen des Graphits in Sauerstoff und die Bestimmung der Dichten der hauptsächlichsten Arten. Diese letztere ist in diesem Falle mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Einzelne Muster konnte ich überhaupt nicht von den Gasen befreien, die mechanisch darin zurückgehalten zu werden scheinen, und wir konnten deshalb auch bei den Dichten kein so regelmässiges Anwachsen, wie bei den Oxydationsgeschwindigkeiten, beobachten.

Wir müssen daran erinnern, dass gewisse natürliche Graphitarten, die mit Schwefelsäure oder einem Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelsäure erhitzt worden waren, die merkwürdige Eigenschaft annehmen, mächtig aufzuquellen, wenn man sie auf einem Platinblech zur dunklen Rotglut erhitzt. (Schafhaul, Marchand und Brodie.) Luzi[1]) hat gezeigt, dass es genügt, diese natürlichen Graphite mit einer sehr kleinen Menge Salpetersäurehydrat zu tränken, um sie hierauf beim Glühen sich unter Entstehen kleiner, wurmförmiger oder gewächsartiger Gebilde aufblähen zu sehen.

Luzi teilte nach diesen Eigenschaften die verschiedenen Graphite in zwei grosse Klassen ein, diejenigen, welche sich nach der Einwirkung von Salpetersäure aufblähen, und für die er den Namen

[1]) Luzi. Über Graphit. *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, XXIV. p. 4085 und XXV. p. 214.

Graphite in Anspruch nimmt, und diejenigen, welche unter diesen Bedingungen nicht aufquellen, und die er *Graphitite* nennt.

Der Graphit des gewöhnlichen Gusseisens und derjenige des elektrischen Bogens zeigen diese Erscheinung nach der Behandlung mit Salpetersäure nicht.

Wir haben das Studium einiger natürlicher Graphite wieder aufgenommen, welche teils von unserer Erde, teils von Meteoriten stammten.

Fernerhin stellten wir Graphite durch blosse Temperaturerhöhung dar und ermittelten die Eigenschaften dieser verschiedenen Arten. Zahlreiche Graphitproben wurden ferner durch Lösung von Kohlenstoff in einer grossen Anzahl von Metallen hergestellt, und endlich konnten wir nach Belieben aufquellbare Graphite gewinnen, welche man bisher nicht darzustellen vermochte.

Auf Grund dieser Untersuchungen waren wir in der Lage, festzustellen, wie es möglich wäre, alle Modifikationen des Kohlenstoffs, Diamant oder amorphe Kohle, in Graphit überzuführen.

A. — Natürliche Graphite.

Graphite von Ceylon. — Zahlreiche Forscher haben sich mit diesem Graphit befasst; Luzi stellte fest, dass er aufquellbar sei; er besitzt jedoch diese Eigenschaft in viel geringerem Masse, als ein Graphit, welchen wir aus Platin gewinnen, das im elektrischen Ofen bei Gegenwart eines Überschusses von Kohlenstoff geschmolzen worden war.

Bei Behandlung dieses Graphites mit nicht getrocknetem Kaliumchlorat und gewöhnlichem Salpetersäurehydrat erhielten wir bei siebenmaliger Wiederholung der Operation ein dunkelgrünes Graphitoxyd und bei der neunten Wiederholung ein lichtgelb gefärbtes Oxyd, dessen Bruchstücke unregelmässig werden. Behandelt man denselben Graphit mit trockenem Chlorat und concentrierter Salpetersäure, so entsteht das Oxyd schon bei der ersten Operation.

In Folgendem bringen wir die Details dieses letzteren Versuches:

Erste Operation. — Der Graphit wird dunkelgrün mit goldigem Schimmer. Unter dem Mikroskop erkennt man zahlreiche erscheinende Spuren von Graphitoxyd.

Zweite Operation. — Lichtgrüne, anscheinend homogene Masse. Graphit ist nicht mehr vorhanden.

Dritte Operation. — Gelbe Masse, die noch grüne Teilchen enthält.

Vierte Operation. Das Graphitoxyd ist sehr blassgelb gefärbt, von glänzendem Aussehen und unter dem Mikroskop erscheint es deutlich krystallisiert (Fig. 8).

Verbrennungstemperatur des Graphits von Ceylon in Sauerstoff: 665°; Asche 0,093%; Dichte 2,23.

Wird dieser Graphit einer vorangehenden Reinigung mit

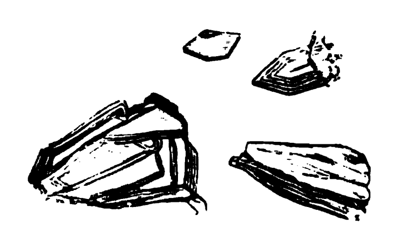


Fig. 8. — Gr.: 10.

schmelzendem Kali und mit Fluorwasserstoffsäure unterworfen, so lässt er sich vollständig in Graphitoxyd überführen und gibt keinen Rückstand von anderen Kohlenstoffarten. Dieser Versuch wurde an verschiedenen Mustern wiederholt und gab uns immer dasselbe Resultat.

Graphit von Borowdale (Cumberland). — Dieser Graphit erscheint in kompakten Stücken von amorpher, nicht blättriger Struktur; behandelt man ihn mit rauchender Salpetersäure und erhitzt dann auf einem Platinblech, so quillt er nicht auf; bei der siebenten Behandlung mit dem Oxydationsgemisch entsteht ein lichtgelbes, nicht krystallisiertes Oxyd[1]).

[1]) Die natürlichen Graphite wurden mit käuflicher wässeriger Salpetersäure und nicht getrocknetem Kaliumchlorat behandelt.

Glüht man diesen Graphit in einem Reagensrohr, so verbrennt er und zerfällt in kleine Stücke. Wir dachten, dass er Gase enthielte und erhitzten 1 cc davon im Vacuum zur dunklen Rotglut. Es entwickelten sich 4,1 cc Gas, welche 0,7 cc Luft enthielten. Der Rest von 3,8 cc erschien nach der eudiometrischen Analyse als ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Dieser Gaseinschluss erklärt die explosiven Eigenschaften des Graphits von Borowdale bei Einwirkung von Wärme.

Der Graphit ist nicht rein; er enthält 3,12 Prozent Asche, welche genau Form und Volum des Graphits beibehält und Eisen, Thonerde, Mangan, Kalk und Kieselsäure einschliesst. Eisen und Mangan überwiegen.

Graphit von Ticonderoga. — Dieser Graphit ist eingehend von Luzi studiert worden; er erscheint in glänzenden Blättchen mit zahlreichen, geradlinigen Streifen. Unter Einwirkung von Salpetersäure quillt er deutlich auf und liefert eine blättrige, krystallinische Masse, die durch Druck wieder ihr früheres Volum annimmt. Durch Behandlung mit dem Oxydationsgemisch wird er vollständig in lichtgrünes Graphitoxyd bei der siebenten Operation übergeführt. Die Krystalle behalten die Form des Graphits bei; lässt man das Oxydationsgemisch weiter einwirken, so nimmt die Substanz bei der neunten Operation eine blassgelbe Farbe an und erscheint unter dem Mikroskop ohne jede krystallinische Gestalt.

Graphit von Greenville. — Dieser Graphit zeigt kleine Krystalle in eine kalkartige Gangart eingebettet. Unter dem Mikroskop findet man auf dem Gestein den Eindruck der Streifen und gleichseitigen Dreiecke des Graphits nicht wieder.

Es ist ein aufquellbarer Graphit, wie Luzi angiebt, der erst nach achtmaliger Wiederholung der Oxydation in gelbes Graphitoxyd übergeführt wird.

Graphit von Omenask (Grönland). — Dieser Graphit ist amorph und sehr unrein; der Glühverlust betrug 0,09 Prozent; Asche waren 21,04 Prozent darin enthalten. Diese letztere ist fast weiss, enthält wenig Kieselsäure, sehr viel Thonerde und auch Kalk und Magnesia.

Unter dem Mikroskop erscheint dieser Graphit als aus sehr kleinen Krystallen bestehend.

Er quillt nicht auf, wie auch Luzi es angegeben hatte.

Graphit von Mugrau (Böhmen). — Graphitmasse, die unter der Lupe keine regelmässigen Krystalle zeigt. Er enthält sehr kleine Krystalle, die unter dem Mikroskop mit sehr starker Vergrösserung sichtbar sind. Sein Aussehen erinnert an das der Graphite, die aus amorphem Kohlenstoff durch Einwirkung erhöhter Temperatur erhalten wurden; es ist sicher, dass er nicht in einem Bade flüssiger Metalle oder anderer geschmolzener Substanzen gebildet worden ist.

Glühverlust 9,21%, Asche 37,32%. Diese letztere ist ockergelb gefärbt und enthält eine bedeutende Menge Kieselsäure, Aluminium, Eisen und Spuren von Mangan.

Er quillt nicht auf; das leicht entstehende Oxyd erscheint ganz amorph.

Graphit von Scharzbach (Böhmen). — Dieser ist ziemlich weich und hat dasselbe Aussehen wie der Graphit von Mugrau. Glühverlust 6,82%; Asche 44,27% enthaltend Kieselsäure, Eisen, Thonerde, Kalk und Mangan. Er quillt nicht auf, liefert ein amorphes gelbes Graphitoxyd und entzündet sich in Sauerstoff bei 620°.

Graphit von South (Australien). — Sehr unreiner Graphit, der unter der Lupe keine sichtbare Krystallisation erkennen lässt. Er quillt nicht auf und gibt ein amorphes gelb gefärbtes Oxyd.

Graphit von Karsok (Grönland) von Nordenskiöld mitgebracht. — Kompakte Stücke von blättriger Struktur ohne deutliche Krystallisation. Asche 17,9 Prozent. Er quillt nicht auf und liefert ein amorphes grünes Graphitoxyd.

Graphite aus der blauen Erde vom Kap. — In der blauen Erde vom Kap haben wir zwei Graphite von sehr verschiedenem Aussehen gefunden. Der eine in regelmässigen Krystallen (a) und der zweite (b) in abgerundeten Massen mit übereinandergelagerten Blättern, wie in Figur 9 zu sehen ist. Diese letztere Probe scheint unter Druck entstanden zu sein. Diese Graphite quellen auf, gehen

unter Einwirkung des Oxydationsgemisches glatt in graphitisches Oxyd über, indem sie sich wie die Blätter eines Buches auseinanderfalten und ihre Gestalt beibehalten.

Graphit aus einem Pegmatit. — Das Graphitmuster, welches ich untersucht habe, stammt aus einem amerikanischen Pegmatit (ohne nähere Ortsangabe), welches ich der Gefälligkeit des Herrn Damour verdanke.

Dieser Pegmatit ist sehr interessant, da es bekannt ist, dass dieses Eruptivgestein an die Erdoberfläche gelangt ist, nachdem es auf eine hohe Temperatur erhitzt worden war.

In diesem Muster erscheint der Graphit in schönen blättrigen

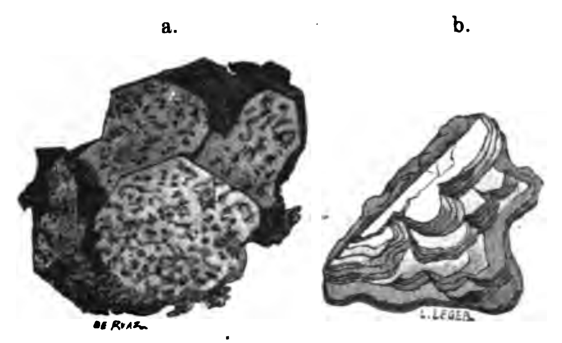


Fig. 9. — Gr.: 40.

Krystallen von mehr als oft 1cm Durchmesser, die in der ganzen Masse eingehend verbreitet sind. Das Gestein lässt sich leicht vom Graphit trennen durch wiederholte Behandlung mit 50 prozentiger Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Alles, was Feldspat oder Kieselsäure ist, verschwindet alsbald; man wäscht mit kochendem Wasser und trocknet im Heizschrank.

Der untersuchte Pegmatit enthielt 12,77 Prozent Graphit. Die schönen so erhaltenen Blätter sind biegsam und schillernd; ihre Oberfläche ist mit ganz charakteristischen Streifen und Eindrücken in Gestalt gleichseitiger Dreiecke bedeckt.

In Sauerstoff entzündet sich dieser Graphit bei 690°; er

hinterlässt 5,01 Prozent Asche, welche hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde und Kalk besteht und nur Spuren Eisen enthält, weiss gefärbt ist und die Form der Graphitkrystalle beibehält. Das Eisen war durch Rhodankalium und Ferrocyankalium darin nachgewiesen worden. Die Verbrennungstemperatur liegt höher als bei den Graphiten von Scharzbach oder von Ceylon.

Der vorliegende Graphit quillt nach der Behandlung mit wässeriger Salpetersäure beim Erhitzen zur dunkeln Rotglut mächtig auf.

Behandelt man ihn mit dem Oxydationsgemisch bestehend aus Kaliumchlorat und wässeriger Salpetersäure in grossem Überschuss, so zeigt sich eine sehr merkwürdige Erscheinung. Wir brachten in einen 500 cc fassenden Kolben 6 g Graphit zusammen mit 3 g Kaliumchlorat und ca. 20 cc Salpetersäure. Sofort beim Beginn der Reaktion nimmt der Graphit eine schöne grünliche Färbung an, die von einem oberflächlichen Angriff herrührt. Nach einigen Stunden hat das Volum derart zugenommen, dass der Kolben zur Hälfte gefüllt ist. Bei der zweiten Operation dauert das Aufquellen fort und das Volum nimmt dermassen zu, dass man das Gefäss wechseln muss. Es ist dies der einzige Graphit, bei dem wir eine derartige Volumvergrösserung durch Einwirkung von Salpetersäure bei 60° beobachten konnten.

Nach der Verbrennung und Zerstörung des Graphitoxydes konnten wir in dem Rückstand keine Spur von schwarzen oder durchsichtigen Diamanten entdecken.

Bei der siebenten Wiederholung des Oxydationsprozesses ist die Überführung in lichtgrünes Graphitoxyd vollständig, und bei der folgenden Operation wird das Oxyd ganz entfärbt.

Bei der Prüfung der Quarz- oder Feldspatstücke, auf welchen die Graphitkrystalle gelagert waren unter dem Mikroskop mit schwacher Vergrösserung, bemerkte ich zu meinem Erstaunen Eindrücke, die das genaue Abbild der Krystalloberflächen darstellten, dieselben Streifen und Dreiecke, die man auch durch sehr kräftiges Reiben nicht wegwischen kann.

Dies führt zu der Annahme, dass der Graphit vor den Ge-

steinen, deren Krystallisation den Pegmatit entstehen liess, bereits existiert habe.

In seinen charakteristischen Eigenschaften erinnert dieser Graphit vollständig, wie wir weiterhin sehen werden, an die Muster, die wir mit Hülfe unseres elektrischen Ofens in geschmolzenen Metallen erhalten haben, und muss daher unter gleichen Verhältnissen entstanden sein. Im Augenblick der Bildung des Pegmatits wurde er von den Quarz- und Feldspatkrystallen eng umgeben und hinterliess auf denselben die Eindrücke der Details, die sich auf seiner Oberfläche befanden.

Untersuchung einiger Meteoriten. — Die Entdeckung von Graphit in dem Meteorit von Cañon Diablo bewog mich dazu, die Untersuchung einiger metallischer oder holosiderischer Meteoriten (Daubrée) wieder aufzunehmen, um zu ermitteln, ob, und in welcher Form in allen Kohlenstoff enthalten war.

Bekanntlich besteht die bedeutende Minderzahl der auf der Erdoberfläche aufgefundenen Meteoriten vollständig aus eisenhaltigen Legierungen. Indessen ist ihre Zahl gross genug, um aus einer methodischen Untersuchung dieser holosiderischen Meteoriten merkwürdige Resultate in Bezug auf darin vorhandenen Kohlenstoff schöpfen zu können[1]).

Es ist ja unmöglich, aus den Tiefen des Erdballes die dort befindlichen Metalle zu holen, die wahrscheinlich die Ursache der grösseren Dichte der Erde mit Bezug auf das Gestein ihrer Oberfläche sind; wir müssen uns mit den Stücken begnügen, die von anderen Planeten herstammen.

Leider ist die Zahl der Proben, die uns zu Gebote standen, sehr beschränkt. Wir verdanken fast alle der Liebenswürdigkeit von Herrn Stanislaus Meunier, der noch immer seine

[1]) Nach Stanislas Meunier betrug die Zahl der im Jahre 1880 bekannten Meteoreisensteine ungfähr 110, wovon mehr als die Hälfte in den vereinigten Staaten gefunden worden war. [*Météorites, Encyclopédie chimique* p. 439].

wichtigen Untersuchungen auf diesem schönen Gebiete mit dem grössten Eifer fortsetzt.

No. 1. *Eisen von Kendall County in Texas.* — Ein kleines zersägtes Stück im Gewicht von 59,950 g, mit glatter Oberfläche, die Zeichnungen mit geradlinigen Umrissen zeigte. Es schliesst mehrere Hohlräume ein, die unter der Lupe mit einer schwarzen Substanz ausgefüttert erscheinen. Man liess Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, darauf einwirken. Die Substanz zerfällt rasch, und es bleibt ein krystallinisches Metallpulver zurück, welches in wenigen Augenblicken von Königswasser gelöst wird. Der hierauf hinterbleibende Rückstand besteht aus einer schwarzen amorphen Masse und kleinen sehr reichlichen, unregelmässigen durchsichtigen Körnern. Wiederholte aufeinander folgende Behandlung mit kochender Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure lässt alles durchsichtige verschwinden. Der schwarze Niederschlag verbrennt in Sauerstoff unter Entwicklung von Kohlensäure. Es ist ein amorpher Kohlenstoff, der von dem gewöhnlichen Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat ziemlich schwer angegriffen wird; bei dieser Oxydation entsteht auch nicht eine Spur Graphitoxyd.

Der durchsichtige Teil besteht aus Saphiren und kleinen Körnern von flaschengrüner Farbe, die an den Rändern von den Säuren angegriffen sind und nicht bestimmt wurden. Sie werden vollständig zerstört, wenn man den Rückstand wiederholt hintereinander mit geschmolzenem Fluorkaliumfluorhydrat und kochender Schwefelsäure behandelt.

Die Eisenmasse von Kendall County enthält also amorphen Kohlenstoff, aber weder Graphit noch Diamanten.

No. 2. *Eisen von Newstead in Roxburgshire, gefunden in Schottland im Jahre 1827 (Muster des British Museum).* — Probe von 8,1 g Gewicht mit glatter, teilweise schwarz gefärbter Oberfläche.

Nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt ein reichlicher, stark kohlehaltiger schwarzer Rückstand. Unter dem Mikroskop erkennt man keinen braunen faserigen Kohlenstoff, aber ganz deutlich das Vorhandensein von Graphit.

Dreimalige Behandlung mit dem Oxydationsgemisch liefert ein gelbes Graphitoxyd von etwas verdrehter Form, ohne deutlich krystallinisches Aussehen. Diese Verbindung verbrennt durch einfache Temperatursteigerung unter Bildung eines Pyrographitoxyds.

Zerstört man das Graphitoxyd durch kochende Schwefelsäure, behandelt mit geschmolzenen Fluorkaliumfluorhydrat und dann wieder mit Schwefelsäure, so bleibt nur ein schwarzer Rückstand, bestehend aus einigen durchsichtigen Körnern mit angegriffener Oberfläche. Nach erneuter Behandlung mit Fluorhydrat und dann mit kochender Schwefelsäure, bleibt nichts mehr übrig. Das Eisen von Newstead in Roxburgshire enthält amorphen Kohlenstoff und Graphit, aber keinen Diamanten.

No. 3. *Déesit entdeckt 1866 in der Sierra de Déesa in Chile.* — Dieser nicht homogene Meteorit hinterliess nach der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure einen reichlichen Rückstand bestehend aus:

1) unregelmässigen durchsichtigen Körnern;
2) abgerundeten Massen mit viel Kieselsäure;
3) einer schwarzen wenig dichten Substanz, die amorphe Stücke mit dem Glanz von Graphit enthielt.

Schwarzen faserigen Kohlenstoff haben wir darin nicht gefunden.

Die schwarze Substanz besteht vollständig aus graphitischem Kohlenstoff. Gleich bei der ersten Einwirkung des Oxydationsgemisches entsteht ein grünes Graphitoxyd, und bei der dritten Operation hinterbleiben durchsichtige Stücke von länglicher oder verdrehter Gestalt, die beim Erhitzen verbrennen und in Pyrographitoxyd übergehen.

Indem wir den Rückstand der gewöhnlichen Behandlung mit Schwefelsäure, Fluorkaliumfluorhydrat und endlich kochender Schwefelsäure unterwarfen, blieb uns nichts übrig, als drei kleine Stücke, davon zwei mit deutlich angegriffener Oberfläche, das dritte mit schönem Glanz. Dieses letztere wurde in einem kleinen Platinschiffchen bei 1000° in einem Sauerstoffstrom erhitzt. Als man hierauf das kleine Schiffchen unter dem Mikroskop mit schwacher Vergrösserung betrachtete, war zu beobachten, dass das Stückchen

zwar seinen Glanz verloren hatte, aber im Sauerstoff nicht verbrannt war. Dieser Meteorit von Déesa enthält keine Diamanten, aber eine sehr kleine Menge Graphit; die Form des erhaltenen Oxydes beweist uns, dass die Masse einem gewissen Druck unterworfen gewesen sein musste.

No. 4. *Caillit; Eisen von Toluca-Xiquipilso, Mexiko. (Fall von 1784.)* — Das verarbeitete Stück besass eine schöne glatte Oberfläche und wog 69,050 g. Der erhaltene Rückstand war sehr gering; bei der mikroskopischen Prüfung fanden wir darin einige durchsichtige Körner, einige grünliche Stücke, kleine schwarze Körner, aber keine amorphe Kohle und keinen sichtbaren Graphit.

Nach der Behandlung mit Säuren waren die kleinen durchsichtigen Teile verschwunden, und nach der Einwirkung von geschmolzenen Fluorkaliumfluorhydrat blieb gar nichts mehr übrig.

Eisen von Ovifack. — Nach der Publikation unserer Arbeiten über die blaue Erde vom Cap und den Meteoriten von Cañon Diablo, war Hr. Daubrée so freundlich, uns einige Proben des Eisens von Ovifack, welches in Grönland von Nordenskiöld entdeckt worden war, zur Verfügung zu stellen, um zu untersuchten, welche Varietät von Kohlenstoff darin enthalten wäre. Wir wissen übrigens aus einer in den *Comptes rendus* erschienenen Notiz, dass auch Nordenskiöld seinerseits sich mit dieser Frage befasst hat.

Nach Daubrée [1]) gehören diese Eisenblöcke mindestens drei Arten an; die erste besitzt Metallglanz und ist fast schwarz, die zweite besitzt einen lichtgrauen Metallglanz und in der dritten ist die metallische Substanz nicht zusammenhängend, sondern besteht nur aus Klümpchen und Körnern, welche in ein Gestein von dunkelgrüner Farbe und Silicatcharakter eingebettet sind.

Diese drei Proben wurden getrennt untersucht nach der

[1]) Daubrée. Examen des roches avec le fer natif, decouvertes en 1870 par M. Nordenskiöld au Groënland. *Comptes rendus*, t. LXXIV. p. 1541 et t. LXXV. p. 240.

Methode, die wir zur Isolierung der mikroskopischen Diamanten in der blauen Erde vom Cap angewendet hatten[1]).

Probe No. 3. — Einige grobe Stücke im Gewicht von 34 g hinterliessen nach Behandlung mit Salzsäure einen sehr voluminösen Rückstand. Dieser wird durch Einwirkung von kochender Fluorwasserstoffsäure und hierauf von Schwefelsäure bedeutend vermindert und zeigte bei mikroskopischer Untersuchung:

1) Dunkelgrüne völlig runde Kügelchen;
2) Einige durchsichtige prismatische Krystalle von länglicher Gestalt;
3) Blau gefärbte Saphirstücke, die man mit der Pincette trennen und mit Bestimmtheit erkennen konnte;
4) Einige wenige Teile amorpher Kohle von unregelmässiger Form, matter Farbe und einer Dichte unter 2.

Durch Wiederholung der abwechselnden Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verminderte sich das Volumen des Pulvers. Nach mehrmaliger Einwirkung von Kaliumchlorat und Salpetersäure war der Kohlenstoff rasch verschwunden. Eine schliessliche Behandlung mit geschmolzenem Bisulfat und darauf folgendem Waschen mit Fluorwasserstoffsäure liess keinen Rückstand mehr übrig.

Probe No. 2. — Aus 18 g dieses Musters erhielt man durch Lösen in Salzsäure eine kleine Menge pulveriger Substanz und leichte Kohle. Unter dem Mikroskop unterscheidet man deutlich einige Teilchen Schreibersit, eine weisse undurchsichtige Substanz in unregelmässigen Massen und eine grosse Zahl von lichtbrechenden Körnern in allen möglichen Formen. Schon eine erste Behandlung mit Fluorwasserstoff vermindert das Volum des Rückstandes. Nach Einwirkung von kochender Schwefelsäure nimmt die Menge amorpher Kohle zu, was auf die Anwesenheit eines aufquellenden Graphits hinweist. Man wiederholt dann die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und setzt den Rück-

[1]) H. Moissan. Sur la présence du graphite, du carbon et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap. *Comptes rendus*, t. CXVI. p. 292.

stand 11mal der Wirkung des Gemenges von Kaliumchlorat und Salpetersäure aus (Bildung von Graphitoxyd), schmilzt endlich mit Kaliumbisulfat und wäscht zum Schluss mit Fluorwasserstoffsäure.

Es hinterbleiben nur einige mikroskopische schwarze Körner, die oberflächlich angegriffen sind und in dem geschmolzenen Kaliumbisulfat verschwinden.

Berthelot hat bei seiner Untersuchung einer Probe des Eisens von Ovifack[1]) bereits die Existenz einer analogen Substanz nachgewiesen, die kein Diamant ist.

Probe No. 1. — Ein Stück von 11 g hinterliess nach Behandlung mit Salzsäure eine kleine Menge sehr leichter amorpher Kohle. Der erste Angriff von Flourwasserstoff lässt den Rückstand sich vermindern; durch kochende Schwefelsäure vermehrt sich die amorphe Kohle. Auch dieses Muster enthält also aufquellenden, aber daneben auch nicht aufquellenden Graphit, der unter dem Mikroskop deutlich krystallisiert erschien und durch Behandlung mit Chlorat Graphitoxyd lieferte. Nach der Einwirkung von Bisulfat blieb nichts mehr übrig.

In den uns durch Herrn Daubrée überlassenen Mustern vom Eisen aus Ovifack konnten wir also in dem einen deutlich Saphir und in allen drei amorphe Kohle nachweisen; zwei davon enthielten aufquellenden Graphit, ein einziges gewöhnlichen Graphit, in keinem aber trafen wir auf schwarze oder durchsichtige Diamanten.

B. — Künstliche Graphite.

Graphite, erhalten durch einfache Temperaturerhöhung. — Wir wollen in diesem Kapitel einen Überblick über einige Graphitarten geben, die man im Laboratorium herstellen kann.

Diamant. — Jacquelin hat zuerst nachgewiesen, dass Diamant beim Erhitzen im elektrischen Bogen sich in Graphit verwandelt; wir wollen dieser wichtigen Beobachtung folgendes hinzufügen: der erhaltene Graphit zeigt eine unregelmässige, krystallinische

[1]) Eine in der Arbeit von Daubrée citierte Analyse.

Gestalt. Die verfilzten Krystalle sind derb, glänzend schwarz und zeigen einige wenige ebene Seitenflächen. War der Versuch mit einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts angestellt worden, so vollzieht sich die Einwirkung von gewöhnlicher wässeriger Salpetersäure und Kaliumchlorat ziemlich rasch. Nach dreimaliger Wiederholung der Operation ist die Reaktion beendet und es entsteht ein gelb gefärbtes Graphitoxyd.

Bei der Verbrennung dieses Graphits erhielten wir 99,88 % Kohlenstoff und 0,016 % Asche.

Zuckerkohle. — Im Chlorstrom gereinigte Zuckerkohle wurde in einem geschlossenen Tiegel durch 10 Minuten unter Einwirkung eines Bogens von 350 Ampères und 70 Volts erhitzt. Das Aussehen der Kohle ist äusserlich dasselbe, wie vor der Operation, nur die Farbe schlägt etwas mehr ins Graue. Auch mit der stärksten Vergrösserung kann man kein krystallinisches Teilchen entdecken. Auf Papier hinterlässt diese Kohle einen grauen Strich und beim Zerdrücken nimmt sie deutlich die Färbung von Graphit an. Bei der dritten Einwirkung des Oxydationsgemisches wird sie in blassgelbes Graphitoxyd übergeführt. Dieser Graphit brennt in Sauerstoff bei 660°, seine Dichte beträgt 2,19. Bei der Analyse erhält man 99,87 % Kohlenstoff, 0,032 % Wasserstoff und 0,110 % Asche.

Holzkohle. Vorher gereinigte Holzkohle wurde in einem geschlossenen Tiegel erhitzt. Die Operation dauerte ungefähr zehn Minuten; 5 Minuten lang wurde ein regelmässiger Strom mit 2200 Ampères und 60 Volts unterhalten. Der Versuch musste abgebrochen werden, da der geschmolzene Kalk rings um den Ofen umher geschleudert wurde.

Diese Holzkohle hatte ihr ursprüngliches Aussehen behalten, aber bei der geringsten Reibung nimmt sie eine graue Farbe und lebhaften Glanz an. Unter dem Mikroskop konnte man bemerken, dass die Holzfasern zwar leicht verändert waren, aber doch so ziemlich ihre Gestalt beibehalten hatten. Dieser Graphit wird von dem Oxydationsgemisch sehr schwer angegriffen und liefert ein sehr lichtes, gelbes Graphitoxyd, welches zumeist aus langgestreckten

kleinen Rechtecken oder aus Massen mit noch faseriger Struktur besteht. (Fig. 10.)

Sublimierter Kohlenstoff. — Der sublimierte Kohlenstoff von der positiven Elektrode des Lichtbogens konnte erst bei der vierten Behandlung mit gewöhnlicher rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat in Graphitoxyd übergeführt werden. Das Oxyd war zuerst grün gefärbt und wurde endlich gelb. Die vollständig durchsichtigen Stücke hatten das Aussehen verdrehter Blätter. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	99,90
Wasserstoff	0,031
Asche	0,017

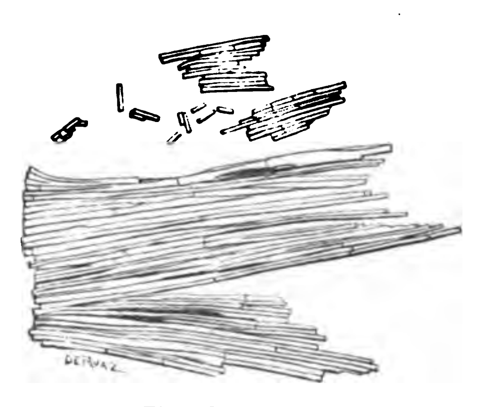


Fig. 10. — Gr. 20.

Kohlenstoff von den Elektrodenenden [1]. — Die Enden der Elektroden sind in einen kompakten, weichen Graphit übergeführt, der keine Spur von Krystallisation zeigt, durch die geringste Reibung einen grauen Stich erhält und bei der dritten Behandlung mit concentrierter Säure ein gelbes graphitisches Oxyd liefert.

[1]) Fizeau und Foucault, Despretz, endlich Berthelot stellten diese Bildung von Graphit unter der Einwirkung des elektrischen Bogens fest.

Graphite, erhalten durch Auflösung von Kohlenstoff in verschiedenen Metallen. — Diese Graphite können nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen werden, entweder indem man den Kohlenstoff aus dem geschmolzenen Metall durch einen anderen einfachen Körper verdrängt, oder indem man sich den Unterschied der Löslichkeit des Kohlenstoffs in dem flüssigen Metall bei sehr hoher und weniger hoher Temperatur zunutze macht.

Um Graphite aus feuerbeständigen Metallen zu erhalten, wurde im allgemeinen zuerst das Carbid des betreffenden Metalls dargestellt, und diese Verbindung hierauf in einer neuen Operation im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff gesättigt. Die so erhaltene Schmelze wurde mit Säuren behandelt oder in einem Strome reinen und trockenen Chlors zur Rotglut erhitzt. Der Rückstand, bestehend aus einem Gemenge von amorpher Kohle und Graphit, wurde bei 40^0 mit rauchender Salpetersäure digeriert, wodurch die amorphe Kohle zerstört wird. Der hinterbleibende Graphit wurde mit Fluorwasserstoffsäure bei Siedehitze, dann mit lauer Schwefelsäure behandelt, endlich gewaschen und getrocknet.

Aluminium. — Erhitzt man Aluminium 5 bis 6 Minuten hindurch im elektrischen Ofen (350 Ampères und 70 Volts) zusammen mit Zuckerkohle oder auch nur in einem Kohletiegel, so bildet sich Carbid und beim Erkalten erhält man einen Schmelzklumpen von gelbem krystallinischem Bruch, der das Aluminiumcarbid $C_3\ Al_4$ enthält. Erhitzt man 10 bis 12 Minuten, so verflüchtigt sich das Carbid zum Teil, und es hinterbleibt eine graue spröde poröse Substanz, durchsetzt von Graphitkrystallen. Diese werden mittelst Salzsäure isoliert, hierauf mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure gereinigt, und erscheinen endlich in Gruppen kleiner, sehr glänzender Krystalle, zuweilen mit einigen schwarzen Adern. Die Dichte beträgt 2,11. Gleich bei der ersten Einwirkung des Oxydationsgemisches bläht sich der Graphit auf, und schon bei der zweiten Behandlung sind auch die kleinsten Teilchen vollständig in Graphitoxyd übergeführt. Concentrierte Säure liefert bei der ersten Operation ein lichtgrünes Oxyd, welches bei der zweiten gelb wird.

Silber. — Dieses Metall löst auch bei Siedehitze nur sehr

wenig Kohlenstoff. Die langsam im elektrischen Ofen abgekühlten Silberschmelzen sind gewöhnlich mit einer dünnen Haut von Graphit bedeckt. Nach der Lösung des Metalls durch Salpetersäure findet man Graphitblättchen von schönem Glanze in durcheinanderschiessenden Krystallen. Dieser Graphit quillt nicht auf. Schon beim ersten Angriff des Oxydationsgemisches liefert er Graphitoxyd; bei der sechsten Wiederholung ist die Überführung beendet.

Mangan. — Im Gebläseofen hergestelltes Mangan enthält nach Berthelot nur amorphen Kohlenstoff; erhitzt man aber Mangancarbid mit überschüssigem Kohlenstoff 4—5 Minuten lang mit einem Bogen von 350 Ampères und 50 Volts, so enthält der hinterbleibende Metallklumpen Graphitkrystalle, und ist auch von solchen bedeckt[1]). Dieser Graphit besteht aus ziemlich grossen glänzenden Blättern mit schönen regelmässigen Sechseckflächen. Durch das Oxydationsgemisch wird er nach dreimaliger Einwirkung vollständig in gelbes, gut krystallisiertes Graphitoxyd übergeführt.

Nickel. — Nickel liefert beim Erhitzen im elektrischen Ofen einen Graphit, der in Aussehen und Gestalt an den des grauen Gusseisens erinnert; nur sind seine Krystalle viel ausgeprägter. Schon beim zweiten Angriff werden sie leicht in Graphitoxyd verwandelt.

Chrom. — Die später zu beschreibenden Chromcarbide lösen Kohlenstoff mit Leichtigkeit. Beim Erkalten bleibt ein Metallklumpen zurück, aus welchem durch Behandlung mit Säuren viel kleinere Graphitkrystalle als aus Mangan gewonnen werden. Diese Krystalle sind unregelmässig, weniger glänzend und werden schon schwerer angegriffen als Graphit aus Eisen oder Mangan, was mit dem hohen Schmelzpunkte von Chrom zusammenhängt. Bei Behandlung

[1]) Dieser Versuch scheint mit der früher von mir angegebenen leichten Verflüchtigung von Mangan im elektrischen Ofen im Widerspruch zu stehen. Dies kommt daher, dass Manganmetall viel flüchtiger ist, als Mangancarbid. Indessen verschwindet auch dies letztere schliesslich unter der fortgesetzten erhitzenden Wirkung des elektrischen Bogens

Jordan hat bereits die Aufmerksamkeit der Metallurgen auf die Leichtigkeit der Verflüchtigung von Mangan im Hochofen gelenkt.

mit dem Oxydationsgemisch kann man eine deutliche Umwandlung erst bei der dritten Operation beobachten. Es entsteht ein voluminöses, lichtgelbes Graphitoxyd in unregelmässigen Massen. (Fig. 11.)

Wolfram. — Der Schmelzpunkt von Wolfram liegt höher als der von Chrom; sein Graphit erscheint in regelmässigen kleinen schwarzen glänzenden Krystallen. Der Übergang in Graphitsäure beginnt kaum bei der dritten Behandlung.

Molybdaen. — Der Graphit aus Molybdaen besteht aus einer Anhäufung kleiner glänzend schwarzer Krystalle. Dieselben bilden mitunter ein förmliches Gewebe oder sind in geschlossenen Massen

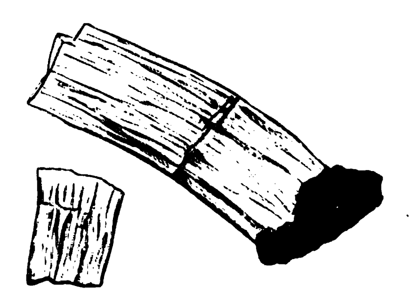


Fig. 11. — Gr. 40.

vereinigt. Durch das Oxydationsgemisch werden sie schwieriger angegriffen als die voranstehend beschriebenen. Das erhaltene Graphitoxyd ist von gelber Farbe und mehr oder weniger regelmässiger Gestalt.

Uran. — Anhäufung von kleinen glänzend schwarzen Krystallen, die von dem Oxydationsgemisch schwer angegriffen werden. Der Graphit aus Uran liefert ein Graphitoxyd von gelber Farbe und unregelmässiger Form.

Zirkonium. — Der Graphit aus diesem Metall bildet ein Gewebe aus kleinen gedrehten Massen mit durchbrochener Oberfläche, meistens von mehr oder weniger langen Adern umgeben

(Fig. 12). Er wird langsam und schwer von dem Oxydationsgemisch in ein gelbes Graphitoxyd (Fig. 13) umgewandelt.

Vanadin. — Vor allen feuerbeständen Metallen, die ich im elektrischen Ofen herstellen konnte, ist das Vanadin eines der am schwersten schmelzbaren. Sein Graphit ist selten krystallisiert; er bildet hauptsächlich sehr feine unregelmässige Stücke, die durchbrochen oder leicht ausgeschnitten sind und manchmal abgerundete Enden besitzen.

Titan. — Das Titancarbid, C Ti, dessen Herstellung wir angegeben haben, löst Kohlenstoff mit Leichtigkeit und gibt ihn beim Erkalten als Graphit wieder ab.

Dieser letztere ist leicht aufquellbar und erscheint in Kry-

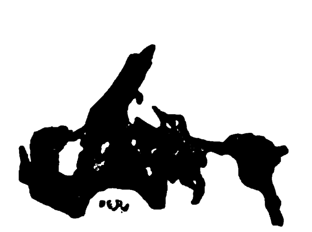


Fig. 12. — Gr.: 40.

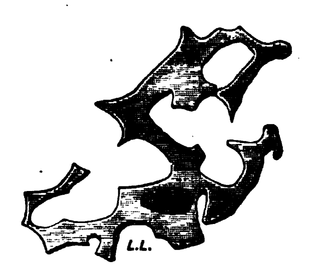


Fig. 13. — Gr. 40.

stallen oder verdrehten Massen, wie der Graphit aus Vanadin. Sein Graphitoxyd ist bei Beginn der Reaktion kastanienbraun, wird aber schnell blassgelb.

Silicium. — Beim Erhitzen im Gebläseofen löst geschmolzenes Silicium Kohlenstoff, den es dann als Graphit ausscheidet. Schwarze glänzende, deutlich krystallinische Flitter, die ein gelbes Graphitoxyd liefern. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens gibt das Silicium keinen Graphit mehr, sondern es entsteht krystallisiertes Siliciumcarbid.

Bei der vierter Behandlung mit dem Oxydationsgemisch beginnen gerade erst einige Teilchen Graphit in Graphitoxyd überzugehen. Setzt man die Behandlung lange fort, so erhält man schliesslich ein gelbes Graphitoxyd in der Form der ursprünglichen Stücke.

Die künstlichen Graphite können also amorph oder krystallisiert sein. Ihre Dichte schwankt zwischen 2,10 und 2,25. Die Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt nahe 660°.

Es gibt mehrere Varietäten Graphit, wie es mehrere Varitäten amorphen Kohlenstoff gibt.

Die Beständigkeit des Graphits wächst mit der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt worden war. Dies kann man aus dem mehr oder weniger grossen Widerstand erkennen, den der Graphit bei der Überführung in sein Oxyd leistet. Übrigens wächst die Schwierigkeit der Oxydation des Graphits auch genau im Verhältnis zur Höhe des Schmelzpunktes des Metalles, in welchem der Graphit gebildet wurde.

Der Einfluss der Temperatur auf die Beständigkeit des Graphits kann durch einen sehr einfachen Versuch bewiesen werden. Nehmen wir den natürlichen Graphit aus Ceylon; er wird gleich bei der ersten Einwirkung des ganz wasserfreien Oxydationsgemisches in Oxyd übergeführt. Erhitzen wir aber diesen Graphit vorher im elektrischen Ofen zehn Minuten lang mit einem Strom von 1200 Ampères und 70 Volts, so sehen wir kaum bei der dritten Wiederholung der Behandlung einige Spuren von gelbem Graphitoxyd auftreten.

Einfache Temperaturerhöhung macht also den Graphit widerstandsfähiger.

Verdrängung des Kohlenstoffs in geschmolzenem Gusseisen durch Bor und Silicium. — Das Studium der Löslichkeit von Kohlenstoff in verschiedenen Metallen bei immer höheren Temperaturen führte uns dazu, zu untersuchen, welche Wirkung Bor und Silicium auf flüssig erhaltenes Eisencarbid ausüben könnten.

Die Einwirkung von Bor auf Eisen war noch nicht studiert worden[1]), oder wenigstens konnte Bor bei den wenigen in dieser

[1]) Dies stammt daher, dass man bisher keinen Weg kannte, reines Bor zu erhalten. Wir haben denselben 1892 angegeben. *Comptes rendus t.* CXIV. p. 392.

Richtung angestellten Versuchen nach der Operation in dem Metalle, welches zu der Reaktion verwendet worden war, nicht nachgewiesen werden.

Was die Wirkung des Siliciums anbelangt, so war kein Versuch methodisch durchgeführt worden. Man weiss seit langem in der Eisenindustrie, dass die Roheisen umso ärmer an Kohlenstoff sind, je mehr Silicium sie enthalten; aber die Einwirkung von Silicium auf Roheisen war auch nicht genau festgestellt worden.

Das geschmolzene Roheisen ist eine Flüssigkeit, in welcher, wie wir zeigen werden, die Reaktionen oft so bestimmt und deutlich sind, wie in den wässerigen Lösungen, mit welchen wir in unseren Laboratorien bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Nur die Zusammensetzung gewisser Gusseisen, die eine grosse Zahl von Verbindungen als Verunreinigungen enthalten können, macht die Reaktionen unklarer.

Wirkung von Bor auf graues Gusseisen. — Wir gingen von einem grauen Gusseisen von Saint-Chamond aus, welches 3,18 % Gesammtkohlenstoff und 0,5 % Schlacken[1]) enthielt.

10 g davon wurden ein mit 2,3 g Bor ausgefüttertes Porzellanschiffchen gebracht. Das ganze wurde in einem mit trockenem Wasserstoff gefüllten Porzellanrohr in einem Reflexofen erhitzt. Nach Beendigung des Versuches findet man in dem Schiffchen einen gut geschmolzenen Klumpen, bedeckt mit einem schwarzen, ganz am Graphit bestehenden Überzug. Das Metall zeigte einen gelblichen Stich und an der Oberfläche befanden sich einige lange deutlich krystallisierte Prismen. Nach der Analyse waren 8 bis 9 Prozent Bor darin enthalten; es war ein borhaltiges Roheisen vermengt mit teilweise krystallisiertem Boreisen.

Dieser borhaltige Regulus enthielt nur mehr 0,27 Prozent Kohlenstoff und hinterliess bei der Verbrennung des Rückstandes in Sauerstoff keine Schlacken mehr. Das Bor bildet also leicht

[1]) Bei der Analyse des Roheisens trennt man die verschiedenen Arten Kohle durch Chlor oder Quecksilberchlorid. Der Rückstand wird in Sauerstoff verbrannt, und die gebildete Asche nennt man *Schlacken*.

Verbindungen mit den Unreinheiten des Gusseisens und führt diese in die Schlacken über. Es spielt dem im Metall gelösten Eisenoxyd gegenüber eine analoge Rolle, wie sie Troost und Hautefeuille[1]) dem Mangan zugeschrieben haben.

Aus dieser Reaktion können wir also den Schluss ziehen, dass das Bor den Kohlenstoff im Verhältnisse 1 zu 10 verdrängt hat und gleichzeitig die Substanzen entfernt hat, aus welchen die Schlacken bestanden.

Dieser Versuch wurde vier mal an einem anderen Muster von grauem Gusseisen aus Saint-Chamond wiederholt, welches 3,24 Prozent Kohlenstoff und 0,418 Prozent Schlacken enthielt. Nach der Einwirkung des Bors ergaben sich folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	0,36	0,28	0,17	0,14
Schlacken	0,02	0,00	0,03	0,01

An der Stelle des grauen Gusseisens verwendeten wir nun weisses, affiniertes Roheisen aus dem Hochofen von Saint-Louis in Marseille. Dieses enthielt 3,85 Prozent Kohlenstoff und 0,36 Prozent Schlacken; nach der Einwirkung des Bors nur mehr 0,24 Prozent Kohlenstoff und 0,06 Prozent Schlacken.

Auch die Art der Ausführung des Versuches wollten wir abändern und keinen grossen Überschuss von Bor auf das flüssige Eisen wirken lassen. In dem Gebläseofen wurden 500 g graues Roheisen aus Saint-Chamont geschmolzen, und als die Masse ganz flüssig war, fügte man 50 g eines 10 Prozent Bor enthaltenden Gusseisens dazu. Nach dem Umschütteln wurde der Tiegel geschlossen und zu Ende erhitzt. Im Augenblick, wo der borhaltige Regulus dem geschmolzenen grauen Gusseisen zugesetzt wurde, blieb er einige Zeit auf der Oberfläche des flüssigen Bades schwimmen und löste sich erst beim Umschütteln.

Nach dem Erkalten erhielt man einen blättrig aussehenden

[1]) Troost et Hautefeuille. Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse. *Ann. de Chim. et de Phys* 5e série t. IX.

Regulus von grosser Härte, der vom Stichel nicht angegriffen wurde und das Ansehen eines weissen Gusseisens besass.

Durch die Einwirkung des Bors war der Kohlenstoffgehalt dieses Gusseisens von 3,75 auf 2,83 Prozent gesunken. Das Bor hatte also den Kohlenstoff verdrängt, von dem ein Teil in Form von Graphit zwischen dem Metallregulus und dem Tiegel aufgefunden wurde.

Verdrängung von Kohlenstoff durch Silicium. — Denselben Versuch wiederholten wir, indem wir einige Stücke graues Eisen in einem Schiffchen erhitzten, welches mit gepulvertem krystallisiertem Silicium ausgefüttert war. Unter diesen Bedingungen verdrängt Silicium ebenfalls den Kohlenstoff, welchen man als Graphit auf dem Metall vorfindet.

Ein weisses oder graues im Hochofen hergestelltes Roheisen ist aber, wie schon oben bemerkt, eine ziemlich komplizierte Verbindung.

Der Versuch wurde unter einfacheren Verhältnissen wiederholt Man stellte zunächst im elektrischen Ofen eine viel Kohlenstoff enthaltende Schmelze aus weichem Eisen und Zuckerkohle her. Hierauf brachte man auf dieses flüssige Bad einige Klümpchen von mehreren Grammen geschmolzenen Siliciums. Nach dem Erkalten besass der Regulus, der an der oberen Oberfläche glatt war, das Aussehen eines siliciumhaltigen Gusseisens mit weissem glänzendem Bruche, enthielt nur mehr sehr wenig gebundenen Kohlenstoff und keinen Graphit. In der Mitte befand sich aber eine grosse Höhlung, die den Klumpen beinahe in zwei Teile teilte, und die mit einer bedeutenden Menge glänzenden und sehr gut krystallisierten Graphits gefüllt war.

Bor und Silicium verdrängen also den Kohlenstoff in geschmolzenem Gusseisen oder Eisencarbid[1]), welche Massen, wenn sie bei genügend hoher Temperatur erhalten werden, genau die

[1]) Die Temperatur, bei welcher alle diese Versuche ausgeführt wurden, war nicht genug hoch, um bedeutende Mengen von Silicium- oder Borkarbid entstehen zu lassen.

Rolle von wässrigen Lösungen gewisser Verbindungen spielen, in denen wir diesen oder jenen in Lösung oder Verbindung befindlichen Körper ausfällen oder entfernen können.

Dass der Kohlenstoff nicht vollständig entfernt wird, rührt daher, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Eisencarbid und Siliciumeisen entsteht, welcher von der Temperatur und den im Bade enthaltenen Verunreinigungen abhängig ist. Das ist gewöhnlich bei dem grauen oder weissen Gusseisen der Fall.

Diese Versuche führen nun zum Studium der Graphite aus Eisen.

Graphite aus Eisen. — Vorangehend haben wir Graphite untersucht, die entweder durch einfache Temperaturerhöhung aus irgend einer Kohlenstoffmodifikation oder durch Auflösen von Kohle in sehr schwer schmelzbaren Metallen erhalten worden waren.

Wir erachteten es für vorteilhaft, an diese ersten Versuche das Studium verschiedener Graphitarten anzuknüpfen, die aus demselben Metall bei verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen dargestellt worden waren.

Da in dieser Hinsicht das Eisen in Folge seiner Verwendungen das wichtigste Metall ist, so haben wir es für unsere Versuche gewählt.

Der Schmelzpunkt des grauen Gusseisens liegt nahe bei 1150°; der Graphit aus einem grauen Roheisen von Saint-Chamond, den wir untersucht haben, war also ungefähr bei dieser Temperatur gebildet worden. Das Gemenge aus amorphem Kohlenstoff und Graphit, welches aus diesem Gusseisen durch Einwirkung von Chlor bei dunkler Rotglut erhalten worden war, wurde mehrmals mit rauchender Salpetersäure und dann mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Der nach dem Waschen und Trocknen hinterbleibende Graphit hat folgende Eigenschaften: seine Dichte beträgt 2,17, in Sauerstoff brennt er bei 670°, er besteht aus sehr kleinen, in Gruppen angeordneten Krystallen, mit sehr deutlichen hexagonalen Zuspitzungen und aus glänzenden unregelmässigen Massen mit ziemlich lebhaft glänzendem Bruch (Fig. 14). Die Farbe hat einen Stich ins Graue. Bei der Behandlung mit dem Gemisch aus gewöhnlicher

wässeriger Salpetersäure und Kaliumchlorat liefert er schon bei der zweiten und vollständig bei der dritten Einwirkung ein ziemlich gut krystallisiertes grünes Graphitoxyd. Wendet man, wie früher angegeben, concentrierte Salpetersäure an unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit, so entsteht bei der ersten Einwirkung ein lichtgrünes Graphitoxyd, welches bei der Wiederholung der Operation sich gelb färbt.

In einer anderen Versuchsreihe isolierten wir den Kohlenstoff durch Behandlung desselben Gusseisens mit einem Gemenge von Salzsäure und etwas Salpetersäure. Diese letztere hatte den Zweck, das Eisen in Ferrichlorid überzuführen, welches in verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Durch diese Behandlung wird der grössere Teil des amorphen Kohlenstoffs zerstört. Der Rückstand

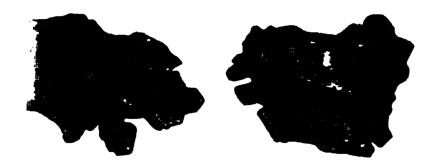


Fig. 14. — Gr: 20.

wird gewaschen, getrocknet und wiederholt mit rauchender Salpetersäure behandelt. Um den erhaltenen Graphit von den mineralischen Substanzen zu befreien, welche noch darin enthalten sind, behandelt man ihn zuerst mit Fluorwasserstoffsäure, dann mit kochender Schwefelsäure. Es bleibt so eine Verbindung übrig, die zwar das Aussehen von Graphit besitzt, aber nur 80 bis 85 Prozent Kohlenstoff, 1,30 Prozent Asche und 0,15 Prozent Wasserstoff enthält. Der Wasserstoffgehalt schwankte zwischen 0,15 und 0,80 Prozent[1]). Da dieser Graphit während der Analyse selbst bei dunkler Rotglut erhalten wurde, so gelange ich nach allem zu der Ansicht,

[1]) Dieser Graphit enthielt Stickstoff, der durch Natronkalk in Ammoniak übergeführt wurde und bei der Verbrennung in Sauerstoff rötliche Dämpfe bildete.

dass sich während der Behandlung mit den Säuren ein komplizierter Körper gebildet hat, der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und sogar Stickstoff enthält und genug stabil ist, um der Temperatur von 400° Widerstand zu leisten.

Es erscheint uns von Wichtigkeit, die Bildung dieser Verbindungen, wenn die Graphite nicht bei sehr hoher Temperatur hergestellt werden, bei dem Studium der Graphite aus Metallen zu erwähnen. Diese Verbindungen scheinen durch Einwirkung von Wasserstoff und dann von Sauerstoff auf das Eisencarbid zu entstehen. Sie schliessen sich an diejenigen Verbindungen an, welche von Eggertz bei der Einwirkung von Jodwasser auf Gusseisen und von Schützenberger und Bourgeois bei der Einwirkung von Kupfersulfatlösung auf weisses Gusseisen erhalten wurden[1]).

Graphit aus stark erhitztem Gusseisen. — Weiches Eisen von guter Qualität wurde in einem Tiegel aus Zuckerkohle in meinem elektrischen Ofen zehn Minuten lang der Einwirkung eines Bogens von 2000 Ampères und 60 Volts ausgesetzt. Das Eisen löst unter diesen Umständen ziemlich bedeutende Mengen Kohlenstoff auf, verliert seinen Glanz und wird zähe. Zu unserem Erstaunen konnte man bei dieser hohen Temperatur den Tiegel umdrehen, ohne dass das Metall ausfloss. Lässt man die Masse unter Luftabschluss auskühlen, so findet man dann auf dem Boden des Tiegels einen spröden Regulus, bedeckt mit sehr schönen Graphitkrystallen, die mehrere Millimeter Durchmesser erreichen können. An der Oberfläche des Metalles findet man einige Stücke, die nur mehr sehr wenig Eisen enthalten und aus einer Anhäufung von Graphitkrystallen bestehen. Bei dieser hohen Temperatur war sogar ein Teil des Metalls verflüchtigt worden.

Man behandelt hierauf den Metallregulus mit Chlor bei Dunkelrotglut und den Rückstand mit warmer rauchender Salpetersäure, um etwa vorhandenen amorphen Kohlenstoff zu zerstören.

Dieser Graphit bildet grosse, glänzende Krystalle von schöner

[1]) Schützenberger und Bourgeois. Recherches sur le carbone de la fonte blanche. *Comptes rendus*, t. LXXX. p. 911.

schwarzer Farbe und oft grosser Regelmässigkeit. Man findet auch einzelne Gruppen von sehr kleinen Krystallen, die eine Art Filzgewebe bilden nnd von der Kondensation des Kohlenstoffdampfes herzurühren scheinen. Dieser Graphit zeigt eine Dichte von 2,18, er brennt in Sauerstoff nahe bei 650^{0}, und enthält 99,15 Prozent Kohlenstoff und nur 0,17 Prozent Asche und 0,28 Prozent Wasserstoff. Er ist demnach viel reiner als Graphit aus gewöhnlichem Gusseisen und scheint nur eine kleine Menge dieser komplizierten wasserstoffhaltigen Verbindungen zu enthalten, die man stets in Graphiten aus gewöhnlichem Gusseisen nach der Behandlung mit verdünnten Säuren antrifft.

Da dieser Graphit sehr hoch erhitzt worden war, so musste

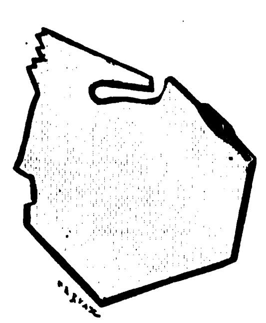


Fig. 15. — Gr.: 20.

er dem Oxydationsgemisch einen sehr grossen Widerstand entgegensetzen. Die erste und zweite Behandlung haben gar keine Wirkung; erst bei der dritten beginnt die Bildung eines leichtgefärbten Graphitoxydes von dem Aussehen eines Rauchglases. Es zeigt regelmässige Sechseckflächen. Auch mit concentrierter Säure muss man die Behandlung viermal wiederholen, um vollständige Überführung in ein gelbes Graphitoxyd (Fig. 15) zu erreichen.

Diese beiden Versuche zeigen also deutlich, dass die Widerstandsfähigkeit des Graphits aus Eisen gegen Oxydationsmittel von der Höhe der Temperatur abhängt, bis zu welcher er erhitzt worden war.

Graphit aus in Wasser gekühltem Gusseisen. — Um auch dem Druck bei der Herstellung des Graphits eine Rolle zuzuweisen, griffen wir zu einem Hülfsmittel, welches uns gestattete, die Kohlenstoffin dem flüssigen Eisen stark zu komprimieren; wir kühlten das geschmolzene Gusseisen plötzlich in kaltem Wasser ab.

Nach derselben Behandlung mit Chlor, wie früher beschrieben, hinterblieb ein glänzender Graphit von schöner schwarzer Farbe, dessen Form ganz abweichend war von der der anderen Graphite. Er bildet derbe Krystalle, deren Kanten oft abgestumpft sind und unregelmässige Massen, deren abgerundete Gestalt auf beginnendes Schmelzen hinweist (Fig. 16). Er erinnert nach seinem Aussehen an das Muster b des Graphits aus der blauen Erde. Die Dichte beträgt 2,16, er brennt in Sauerstoff bei 660° und liefert bei der Analyse folgende Zahlen:

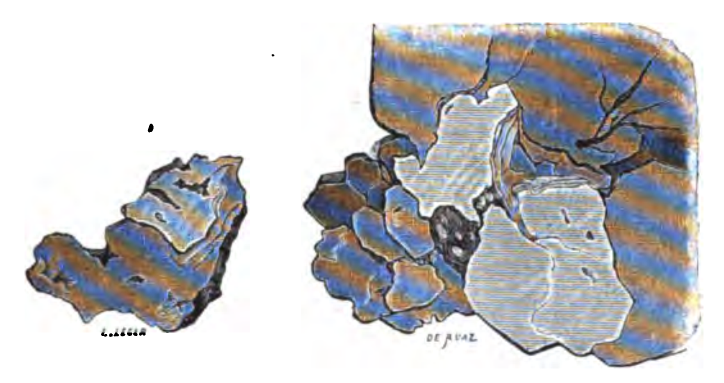


Fig. 16. — Gr. : 20.

Asche	1,29
Wasserstoff	0,64

Bei der Behandlung mit gewöhnlichem Oxydationsgemisch beginnt die Überführung in Graphitsäure erst bei der dritten Wiederholung. Mit concentrierter Salpetersäure bedarf es viermaliger Einwirkung, um ein krystallisiertes Graphitoxyd zuerhalten.

Graphit erhalten durch Einwirkung von Silicium auf Gusseisen. — Bei den vorhergehenden Versuchen hatte man sich nur der Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen zur Herstellung von Graphit bedient. Ich wollte aber auch Graphit untersuchen, der durch eine chemische Reaktion entstanden war, und zu diesem Zwecke habe ich den mit dem Eisen im Roheisen verbundenen Kohlenstoff durch Silicium verdrängt mittelst der früher beschriebenen Reaktion, auf welche wir hier nicht zurückzukommen brauchen.

Der so erhaltene Graphit besitzt eine schöne schwarze Farbe,

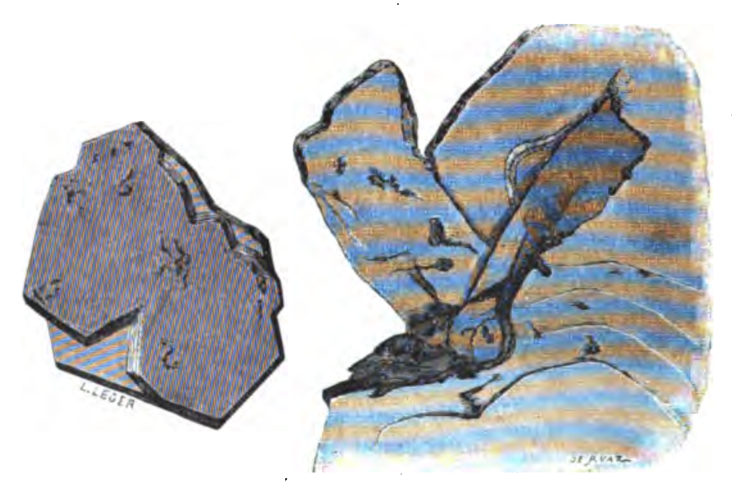


Fig. 17. — Gr.: 20.

oft sehr regelmässige Krystalle (Fig. 17) und eine Dichte von 2,20. Seine Analyse ergab:

Kohlenstoff	98,82
Asche	0,85
Wasserstoff	0,20

Durch das Oxydationsgemisch wird er leicht zerstört, schon bei der ersten Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure und Kaliumchlorat beobachtet man, wie der Graphit auseinander geht, und an den Rändern (Fig. 18) einige Teile Graphitoxyd entstehen.

Bei der dritten Einwirkung ist die Überführung nahezu eine vollständige; das grünlichgelbe Graphitoxyd besitzt einen schönen Glanz, und seine Krystalle bewahren in bemerkenswerter Weise das ursprüngliche Aussehen des Graphits. Bei Anwendung concentrierter Salpetersäure ist die Bildung des gelben krystallisierten Graphitoxydes bei der dritten Wiederholung der Operation vollständig erreicht.

Anwesenheit von Wasserstoff in den verschiedenen Graphiten. — Alle bisher untersuchten Graphite enthalten Wasserstoff. Derselbe kann entweder von einer physikalischen Erscheinung,

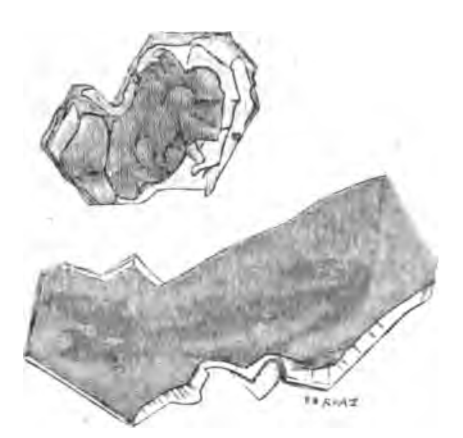


Fig. 18. — Gr.: 20.

Verdichtung von Wasserstoffgas im Graphit[1]), stammen oder von einem chemischen Vorgang, Wasserstoffaufnahme durch Eisencarbid oder durch gewisse in dem Gusseisen vorhandene Varietäten von amorphem Kohlenstoff.

Um sicher festzustellen, dass dieser Wasserstoff in keiner

[1]) Cailletet hat schon lange durch subtile Versuche nachgewiesen, dass geschmolzenes Gusseisen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas auflöst. *Comptes rendus t.* LXI. p. 850.

Verbindung mit dem Graphit steht, wurde folgender Versuch angestellt. Ein mit Kohlenstoff unter der Wirkung eines Bogens von 2200 Ampères und 60 Volts gesättigter Eisenklumpen wird im geschlossenen elektrischen Ofen sich selbst überlassen. Beim Erkalten überzieht sich das Metall mit einer bedeutenden Menge Graphit. Dieser letztere wird gesammelt, und ohne ihn von den kleinen Teilchen oder kleinen Tröpfchen Gusseisen, die darin enthalten sein können, zu trennen, ohne ihn mit irgend einem Reagens zu behandeln, bringt man eine kleine Menge davon in ein Schiffchen, welches man 10 Stunden im Vacuum bei 500 ^{0} erhitzt.

Sobald der Apparat beim Erkalten noch eine Temperatur von 200 ^{0} besitzt, lässt man trockene Luft einströmen, wägt dann in einem glasierten Rohre und bringt das noch warme Schiffchen in den Verbrennungsapparat, worin eben eine blinde Analyse ausgeführt worden ist. Unter diesen Umständen bewirkt die Verbrennung von 0,076 g Graphit im Sauerstoffstrom nur eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs um 0,001 g, was nur 0,014 Prozent Wasserstoff entsprechen würde, einer Menge, die innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Untersucht man die Bedingungen für die Entstehung von Graphit in demselben Metall, dem Eisen, bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Druck, so enthält man folgende Resultate:

1. Bei gewöhnlichem Druck ist der Graphit um so reiner, je höher die Temperatur ist, bei welcher er gebildet wurde;
2. Dieser Graphit zeigt Salpetersäure und Kaliumchlorat gegenüber eine umso grössere Widerstandsfähigkeit, je höher die Temperatur ist, bei welcher er entstanden ist;
3. Unter der Einwirkung von Druck nehmen Graphitkrystalle und -Massen das Aussehen geschmolzener Substanzen an.
4. Die kleine Menge Wasserstoff, welche die Graphite stets enthalten, verringert sich zusehends mit wachsender Reinheit. Ein Graphit, der mit keinem Reagens behandelt und nur vorher im Vacuum erhitzt worden war, liefert bei seiner Verbrennung im Sauerstoffstrom kein Wasser mehr.

5. Bei der Einwirkung von Säuren auf Gusseisen entstehen wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen, die der Temperatur der Dunkelrotglut widerstehen und wie der Graphit bei der Verbrennung zerstört werden.

C. — Aufquellbare Graphite.

In der blauen Erde vom Cap der guten Hoffnung entdeckten wir eine Art aufquellbaren Graphits, welcher sich den zahlreichen Beispielen ähnlicher Graphite anreiht, die von Luzi im Staate New-York (Ticonderoga), in Ceylon, in Quebec, in Spanien, in Norwegen etc. aufgefunden worden waren.

Bei unseren Untersuchungen über die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs gelangten wir dazu, diese besondere Abart des Graphits, welche sich wohl reichlich verbreitet in der Natur findet, deren Darstellung im Laboratorium aber noch nicht bekannt war, nach Belieben herstellen zu können.

Um aufquellbaren Graphit zu erhalten, genügt es geschmolzenes Gusseisen plötzlich mit Wasser abzukühlen. Man findet an der Oberfläche des Metallklumpens gewöhnlichen Graphit und in mässiger Tiefe eine beträchtliche Menge eines Graphits der sich bei Behandlung mit Salpetersäure rasch aufbläht. Man gewinnt so ein Gemenge beider Graphitarten, oder um die Bezeichnung Luzi's anzuwenden ein Gemenge von Graphitit und Graphit.

Beabsichtigt man nur aufquellbaren Graphit zu erhalten, so ist es vorzuziehen, zur Auflösung des Kohlenstoffs ein anderes Metall als Eisen zu verwenden. Die beste Resultate erhielten wir mit Platin.

Aufquellbarer Graphit aus Platin. — Man schmilzt im elektrischen Ofen (450 Ampères, 60 Volts) ungefähr 400 g Platin, welches sich in einem Kohletiegel befindet. Das Platin beginnt rasch zu schmelzen, destilliert nach wenigen Minuten und verdichtet sich in Form geschmolzener Tröpfchen an dem wenigst heissen Teile der Elektroden. Man lässt das flüssige Platin bei dieser hohen Temperatur sich einige Augenblicke mit Kohlenstoff sättigen und unterbricht den Versuch nach 6 bis 8 Minuten. Das Metall

erkaltet langsam im Kohletiegel. Unter diesen Umständen ist eine Lösung von Kohlenstoff in Platin entstanden, und die überschüssige Kohle ist in der Masse in Gestalt von Graphit auskrystallisiert. Der Metallregulus wird hierauf wiederholt mit Königswasser behandelt, der Rückstand mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,45 Prozent.

Eigenschaften. — Dieser Graphit ist schiefergrau gefärbt, weniger schwarz als der aus Gusseisen. Er erscheint in getrennten hexagonalen, meist übereinander geschobenen Krystallen. Unter dem Mikroskope zeigen die stark reflektirenden sechseckigen Blättchen einige parallele Streifen und mitunter dreieckige Eindrücke, die aber nicht so stark hervortreten, wie diejenigen, welche man beim Diamanten antrifft. Auch einige spiegelnde Flächen zeigen parallele Linien von verschiedener Gestalt.

Die Dichte dieses Graphits schwankt zwischen 2,06 und 2,08. Er verbrennt im Sauerstoffstrom bei 575°. Da er bereits die Einwirkung der Salpetersäure bei der Behandlung mit Königswasser erfahren hat, so schwillt er sofort mächtig auf, wenn man ihn zur Dunkelrotglut erhitzt, und bei 400° bläht er sich wie Rhodanquecksilber. Die hierbei resultierende leichte Masse besteht aus Graphit, denn bei der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure entsteht schon bei der ersten Einwirkung ein Graphitoxyd von schöner grüner Farbe, welche bei der Wiederholung der Operation hellgelb wird.

Salpeter besitzt bei der Temperatur seines Schmelzens keine Wirkung auf diese Kohlenstoffart. Erhitzt man ein wenig höher, so beginnt der Graphit aufzuquellen und wird dann ziemlich rasch zerstört, aber nur selten unter Lichterscheinung. Geschmolzene Chromsäure greift diesen Graphit nicht sichtbar an, indes entwickelt sich im Augenblick der Zersetzung dieses Oxydationsmittels in Folge der Temperatursteigerung eine kleine Menge Kohlensäure. Jodsäure greift ihn dagegen bei gelindem Erwärmen mit Leichtigkeit an; es entstehen reichliche Joddämpfe und Kohlensäure. In heisser Schwefelsäure verändert er sein Aussehen nicht, und es entweicht auch bei Siedehitze keine schweflige Säure. Ge-

schmolzenes Natriumcarbonat endlich zerstört ihn ausserordentlisch rasch.

Die Analyse dieses aufquellbaren Graphits wurde auf dem Wege der Verbrennung im Sauerstoffstrom und durch Wägen der gebildeten Kohlensäure ausgeführt. Wir erhielten folgende Zahlen:

	No. 1.	No. 2.
Kohlenstoff	99,02	98,84
Asche	1,10	1,02

Da die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres nur 0,0015 g betrug, so können wir annehmen, dass der Graphit entweder gar keinen Wasserstoff oder höchstens unbedeutende Mengen davon enthält.

Die Asche zeigte bei der mikroskopischen Untersuchung das Aussehen von Platinschwamm; durch Behandlung mit Königswasser, war es leicht, dieses Metall darin nachzuweisen.

Ursache des Aufquellens. — Es erübrigte noch die Ursache des Aufquellens dieser Graphitart zu erforschen.

Wir wollen hierzu folgenden Versuch anführen: in einem Glasrohre wurde ca. 1 ^{cc} dieses Graphits in einem Luftstrom, der sorgfältig von Kohlensäure befreit war, erhizt. Als die Temperatur bis nahe zur dunklen Rotglut gestiegen war, schwoll die Masse rasch auf; es entwickelten sich zu gleicher Zeit Salpetrigsäure-Dämpfe und eine kleine Menge Kohlensäure, welche in Barytwasser aufgefangen wurde. Nachdem das Gasgemenge verschwunden war, fügte man eine neue Menge Salpetersäure hinzu, es entstanden aber nur mehr Spuren von Kohlensäure, und nach einem letzten Zusatz von Säure wurde das Barytwasser überhaupt nicht mehr getrübt.

Es schien uns also, als ob das Aufquellen von einer plötzlichen Gasentwicklung herrühre, deren Ursache entweder das Angegriffenwerden einer kleinen, zwischen den hexagonalen Graphitblättern eingeschlossenen Menge amorphen Kohlenstoffs sein kann, oder die Zersetzung durch Hitze einer sehr kleinen Menge Graphitoxyd, welches durch Einwirkung der Salpetersäure auf eine Spur amorphen, dem krystallisierten Graphit beigemengten und leichter angreifbaren Graphit entstanden wäre.

Aufquellbare Graphite aus verschiedenen Metallen. — Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen erkannten wir, dass viele Metalle die Stelle des Platins bei der eben beschriebenen Darstellung vertreten könnten.

Aus der Gesammtheit unserer Forschungen über die verschiedenen Arten von Graphit erhielten wir das ziemlich merkwürdige Resultat, dass alle Graphite, die allein durch Einwirkung einer sehr hohen Temperatur auf eine beliebige Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant, Kienruss), oder durch Kondensation des Kohlenstoffdampfes erhalten worden waren, unter der Einwirkung von concentrierter Salpetersäure keine Spur von einem Aufquellen zeigten, während dagegen alle Graphite, die bei hoher Temperatur durch Lösung von Kohlenstoff in einem beliebigen geschmolzenen Metall gewonnen worden waren, aufquellbare waren.

Zirkonium, Vanadin, Molybdaen, Wolfram, Uran, Chrom liefern aufquellbare Graphite. Ebenso Aluminium, welches sich erst bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenstoff sättigt. Die Erscheinung des Aufquellens unter der Wirkung von Salpetersäure rührt nicht nur von der Wirkung des Metalles auf den Kohlenstoff her, sondern hauptsächlich von der Temperatur, bei welcher der Graphit gebildet wurde.

Thatsächlich erhielten wir aus einem grauen Gusseisen von Saint-Chamond nach Behandlung mit Chlor und Zerstörung des amorphen Kohlenstoffs mit Salpetersäure einen Graphit, der bei Einwirkung von Salpetersaure unter mässigem Erwärmen nicht das geringste Aufquellen zeigte. Als dasselbe Gusseisen im elektrischen Ofen mit einem Bogen von 2000 Ampères und 50 Volts kräftig erhitzt wurde, erhielten wir beim Erkalten einen sehr stark aufquellenden Graphit[1]). Ich erinnere daran, dass dieses Aufschwellen unter der Einwirkung wässeriger Salpetersäure erfolgt.

[1]) Bei der Untersuchung der diamantenhaltigen Erde aus den Gruben vom Cap haben wir gefunden, dass dieses Serpentingestein in grösserer Menge als Diamanten, einen krystallisierten aufquellbaren Graphit enthielt. Die Asche dieses Graphits war sehr stark eisenhältig.

Man kann den mit Säure getränkten Graphit im Heizschrank einen ganzen Tag lang bei 120° trocknen; sobald man die Temperatur erhöht, bläht sich die Masse beim Glühen mächtig auf.

Bei allen diesen Graphitarten, die durch grosse Hitze entstanden sind, liegt die Temperatur des Aufquellens nicht sehr hoch. Dieselbe schwankt zwischen 165° und 175°. Man braucht also den Graphit nicht bis zur dunkeln Rotglut zu erhitzen.

In ein Glasrohr brachten wir eine kleine Menge dieses aufquellenden Graphites, dem vorher Salpetersäure zugesetzt worden, und der dann im Heizschrank getrocknet worden war. Das Rohr wurde evacuiert und zugeschmolzen. Das Aufquellen geschieht im Vacuum bei der früher angegebenen Temperatur, und es entwickelt sich ein Gasgemisch, enthaltend Kohlensäure, Stickstoff und rötliche Dämpfe, während an den Wänden des Rohres sich einige Tröpfchen Salpetersäure verdichten.

Wie wir schon früher bemerkt haben, kann also das Aufquellen vom plötzlichen Entweichen eines gewissen, durch die Wärme ausgedehnten Gasvolumens herrühren.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dass aufquellende Graphite in ebenso grosser Zahl, als sie in der Natur vorkommen, auch im Laboratorium hergestellt werden können; man wird ohne Zweifel so die Entstehung der natürlichen aufquellbaren Graphite erklären können, von welchen gewisse Arten bekanntlich Aschen liefern, die zumeist sehr reich an Eisenoxyd sind. Diese Graphite scheinen bei ziemlich hoher Temperatur entstanden zu sein, ohne grossen Druck, im Innern von Eisenmassen, deren Verschwinden durch die Einwirkung gasförmiger Körper, wie Chlorwasserstoff zu erklären wäre[1]).

Graphit ist ein Körper, der den meisten chemischen Agentien Widerstand leistet. Bei dunkler Rotglut üben Wasserdampf und Luft nicht die geringste Wirkung auf ihn aus. Er fand sich daher von seiner metallischen Gangart getrennt und bildete mehr

[1]) Diese Bildung eines leicht flüchtigen Eisenchlorids könnte die Ursache der Verbreitung des Eisens während der ersten geologischen Perioden sein.

oder weniger grosse Anhäufungen dort, wo er im Muttergestein verstreut worden war.

SCHLUSSFOLGERUNGEN. — Nach der Definition von Berthelot bezeichnen wir mit dem Namen *Graphit* eine meist krystallisierte Modifikation des Kohlenstoffs, deren Dichte nahe bei 2,2 liegt, und die bei Behandlung mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure ein leicht zu erkennendes Graphitoxyd liefert.

Man findet Graphite an der Oberfläche der Erde und in gewissen Meteoriten und kann sie nach dem Rat Luzi's in aufquellbare und nicht aufquellbare Graphite einteilen, je nach ihrem Verhalten bei gelindem Erhitzen mit einer Spur Salpetersäure.

In einem amerikanischen Pegmatit fanden wir einen Graphit von ausserordentlich starker Aufquellfähigkeit. Auch das Eisen aus Ovifack und die blaue Erde vom Cap enthielten aufquellende Graphite.

Gewisse Graphite, wie die aus Borowdale sind mit Gasen gefüllt, die mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten werden.

Graphite, die im elektrischen Ofen durch blosse Temperaturerhöhung erhalten worden waren, zeigen die Eigenschaft des Aufquellens nicht.

Dagegen besitzen diese Eigenschaft in hohem Grade solche Graphite, die aus einem flüssigen Metall bei hoher Temperatur, sei es durch verschiedene Löslichkeit, sei es durch eine chemische Reaktion gewonnen worden waren. Diesen aufquellenden Graphit kann man mit Leichtigkeit im elektrischen Ofen herstellen, indem man Platin in einem Kohletiegel sieden lässt.

Das Aufquellen dieser Art Graphit ist durch eine plötzliche Gasentwicklung zu erklären.

Die künstlichen Graphite können amorph oder krystallisiert sein. Ihre Dichte schwankt zwischen 2 und 2,25 und ihre Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt nahe bei 660°.

Wenn sie rein sind, enthalten sie keinen Wasserstoff.

Ein im elektrischen Ofen dargestellter Graphit, der mit keinem Reagens behandelt, sondern nur vorher im Vacuum erhitzt

wurde, liefert bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom kein Wasser mehr. Dagegen giebt gewöhnliches Gusseisen bei der Behandlung mit verdünnten Säuren wasserstoff- und sauerstoffhältige Verbindungen, welche bei der Temperatur der dunkeln Rotglut nicht zersetzlich sind.

Stellt man Graphit im elektrischen Ofen dar, so ist seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation der Temperaturerhöhung, welcher er ausgesetzt gewesen war, proportional.

Ein leicht angreifbarer Graphit, wie der Graphit aus Ceylon kann durch starkes Erhitzen widerstandsfähiger gemacht werden. Diese Thatsache begründet die Existenz mehrerer Arten Graphit entsprechend den verschiedenen Varietäten amorphen Kohlenstoffs.

DRITTER TEIL.

Darstellung künstlicher Diamanten.

Allgemeines. — Nachdem Lavoisier durch einen klassischen Versuch gezeigt hatte, das der Diamant nur aus krystallisiertem Kohlenstoff bestehe, liessen die Versuche zur künstlichen Darstellung nicht lange auf sich warten. Die in dieser Richtung anstellten Untersuchungen sind ziemlich zahlreich, aber nur wenige sind regelrecht und mit Ausdauer durchgeführt worden. Nehmen wir einige wichtige Arbeiten aus, so sehen wir bei dem geschichtlichen Teil der Frage, wie viele widersprechende und zweifelhafte Dinge auf diesem Gebiete veröffentlicht worden sind. Wenn übrigens auch die Zahl der Untersuchungen sehr gross war, diejenige der Publikationen ist nicht so bedeutend, als man zuerst erwarten möchte. Dies kommt zweifellos daher, dass viele Forscher mehr die Herstellung künstlicher Diamanten ins Auge gefast hatten, als das Studium der verschiedenen allotropischen Modifikationen des Kohlenstoffs. Nach diesem Gesichtspunkt hin war die Frage ungenügend erörtert.

Diesen Gedanken Rechnung tragend wollten wir in möglichst allgemeiner Weise die drei Kohlenstoffvarietäten, amorphen Kohlenstoff, Graphit und Diamant untersuchen. In den vorhergehenden Kapiteln berichteten wir über die bei amorphem Kohlenstoff und bei den Graphiten erhaltenen Resultate; in dem vorliegenden fassen wir alles zusammen, was auf den Diamant Bezug hat.

Vom Beginn unserer Forschungen an waren wir fest überzeugt, dass im Falle des Gelingens der Herstellung künstlicher Diamanten, die ersten erhaltenen Krystalle mikroskopisch klein

sein würden. Vergleicht man das Volum der in der Natur vorkommenden Quarzkrystalle mit dem der synthetischen Krystalle, welche nach der schönen Methode von Daubrée gewonnen worden waren, so konnte man nicht erwarten, gleich bei Anfang einer Untersuchung über den krystallisierten Kohlenstoff, Diamanten von mehreren Karat darstellen zu können.

Um noch ein Beispiel anzuführen, genügt es darauf hinzuweisen, wieviele Versuche und fortgesetzte Anstrengungen notwendig waren, um die Synthese von Rubinen entsprechender Grösse, mit der Färbung und dem Glanze, welchen wir bei einigen wenigen Exemplaren dieses schönen Edelsteins vorfinden, durchzuführen.

Wir führten also diese Untersuchungen aus, indem wir mit der grössten Sorgfalt die manchmal sehr schwachen Rückstände, die wir bei unseren Versuchen nach den verschiedenen später zu erörternden, chemischen Behandlungen übrig behielten unter dem Mikroskope prüften; nur mit Hülfe des Mikroskopes konnten wir bei diesen Forschungen zu einem Resultate gelangen.

Es handelte sich darum, einen Staub von krystallisiertem Kohlenstoff nicht nur von einem grossen Überschuss amorphen Kohlenstoffs und Graphits, sondern auch von Kieselsäure, Silicaten, krystallisierter oder geschmolzener Thonerde, kurz von allen Körpern der Mineralchemie zu trennen. Hiebei diente uns die wichtige Arbeit von Berthelot[1]) als Leitfaden und als Muster.

Man kann den Diamant folgendermassen definieren: ein einfacher Körper, von grösster Härte, mit einer Dichte von 3,5, der in Sauerstoff oberhalb 700° verbrennt, und von welchem 1 g bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 3,666 g Kohlensäure liefert.

Die drei wichtigsten Punkte sind also: die Härte, die Dichte und die Verbrennung in Sauerstoff.

Bisher ritzte der gewöhnliche klare Diamant alle anderen Körper und wurde von keinem derselben geritzt. Wir haben ge-

[1]) Berthelot. Sur les différents états du carbone. *Ann. de Chim. et de Phys. 4° série t.* XIX. p. 392.

zeigt, dass diese ausserordentliche Härte, welche man für die charakteristische Eigenschaft des Diamanten hielt, auch bei einigen der neuen Verbindungen auftrat, welche wir in unserem elektrischen Ofen dargestellt haben. Das Borocarbid vermag den Diamant langsam zu schleifen, und das Titansiliciumcarbid besitzt fast dieselbe Härte wie der durchsichtige Diamant. Dagegen verdienen eine gewisse Art Bord mit verschiedenen Krystallen, die den Juwelieren wohl bekannt ist und der schwarze Diamant noch immer die Beziehung *ἀδάμας*, und ihre Härte ist grösser als die der neuen Verbindungen.

Der elektrische Ofen gestattete uns, die Zahl der harten Körper, welche den Rubin sehr leicht ritzen, beträchtlich zu vermehren. Wir wollen hier das Siliciumcarbid und viele Carbide, Bor-, Stickstoff-, Silicium- und Siliciumcarbidverbindungen von Metallen anführen.

Aus diesem kurzen Überblick ersieht man, wie viele Verbindungen im Stande sind, den härtesten Korund zu ritzen, ohne darum Diamant zu sein. Die Eigenschaft, Rubin zu ritzen ist deshalb kein Kennzeichen von grossem Werte.

Auch die grosse Dichte des krystallisierten Kohlenstoffs (3,5) kann allein nicht zur Erkennung des Diamanten dienen. Einige Titanverbindungen, die Siliciumcarbide und Borocarbide von komplizierter Zusammensetzung in Verbindung mit Metallen können gleiche oder höhere Dichte aufweisen als der krystallisierte Kohlenstoff.

Auch die Verbrennung im Sauerstoff bei lebhafter Rotglut unter Bildung von Kohlensäure ist endlich kein genügender Beweis. Das Borocarbid und einige Borocarbidmetalle von grosser Härte und hoher Dichte können teilweise bei Rotglut unter Bildung von Kohlensäure verbrennen. Die Verbrennung in Sauerstoff hat nur dann entscheidende Bedeutung, wenn eine dem Atomgewicht des Kohlenstoffs entsprechende Menge Kohlensäure gebildet wird.

Um als Diamant angesehen zu werden, muss ein Körper also folgende drei Eigenschaften besitzen: Härte, Dichte und die Fä-

higkeit, in Sauerstoff unter Bildung von 3,666 g Kohlensäure für 1 g verbrannte Substanz zu verbrennen. Jeder Versuch, der nur zu einer dieser drei Eigenschaften führen würde, ist ungenügend und könnte zu einem falschen Schlusse verleiten.

Bevor ich dazu schrei e, über meine Untersuchungen zur Herstellung künstlicher Diamanten zu berichten, will ich meinem Assistenten Herrn Lebeau, der mir bei allen diesen Arbeiten die hingebendste und eifrigste Hülfe geleistet hat, meinen wärmsten Dank aussprechen.

GESCHICHTLICHES. — Es würde zu weit führen, hier die ganze Geschichte der Versuche zur Herstellung künstlicher Diamanten wiederzugeben; wir wollen uns mit einer kurzen Übersicht über die wichtigsten auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten begnügen.

Im Jahre 1828 legte J.-N. Gannal der Académie des Sciences eine Arbeit vor, betitelt: *Observations faites sur l'action du phosphore mis en contact avec le carbure du soufre pur. (Beobachtungen über die Einwirkung von Phosphor auf reinen Schwefelkohlenstoff).* In dieser Abhandlung teilte Gannal mit, dass mit Leichtigkeit krystallisierter Kohlenstoff, mit einzelnen Teilen von der Grösse eines Hirsekorns entstände, wenn man Phosphor in Schwefelkohlenstoff löse und die Lösung unter Wasser drei Monate sich selbst überliesse.

Wir wiederholten die Versuche von Gannal zunächst nach seinen Angaben, konnten aber niemals etwas anderes, als einige Glasteilchen oder kleine Kieselsäurekörnchen finden, welche in Fluorwasserstoffsäure vollständig löslich waren.

Hierauf änderten wir die Versuchsbedingungen in Bezug auf die Zeitdauer. Auch nach sechs Monaten, nach einem Jahre und sogar nach fünf Jahren erhielten wir kein Resultat. Endlich ersetzten wir den Phosphor durch Antimon unter sonst gleichen Verhältnissen, ebenfalls ohne Erfolg. Mit blossem Auge sichtbare Krystalle wurden niemals gefunden, und die mikroskopisch kleinen Teilchen, welche durch Behandlung mit Schwefelkohlen-

stoff und dann mit destilliertem Wasser isoliert wurden, verschwanden immer in kochender Fluorwasserstoffsäure.

Auch Gore hatte diese Versuche bereits wiederholt, ohne ein Resultat zu erhalten.

Die Untersuchungen von Cagniard-Latour wollen wir nur zur Erinnerung erwähnen.

Gelegentlich seiner Forschungen über die Verflüchtigung feuerbeständiger Körper mittelst des elekrischen Lichtbogens[1]) suchte Despretz künstliche Diamanten darzustellen.

Die Versuche von Despretz sind lebhaft erörtert worden. Bekanntlich hat dieser Forscher, indem er den elektrischen Bogen zwischen einer Kohleelektrode und einem Bündel Platindraht überspringen liess, ein krystallinisches Pulver erhalten, welches Rubin ritzte; diese einzige Eigenschaft bewog ihn, die Substanz als krystallisierten Kohlenstoff anzusprechen. Mehrere Chemiker bezweifelten dieses experimentelle Resultat, obzwar es ziemlich wahrscheinlich ist. Die kleinen glänzenden Körnchen, welche Despretz erhalten hatte, dürften aus Krystallen von Siliciumcarbid oder vielleicht Borocarbid bestanden haben, deren Härte genügend ist, um Rubin mit Leichtigkeit zu schleifen und sogar den weichen Diamant zu ritzen.

Die Einwirkung des elektrischen Bogens auf Kohle liess niemals krystallisierten Kohlenstoff entstehen. Berthelot hat in seiner weiter oben erwähnten Arbeit die Untersuchung der Elektrodenenden von Bogenlampen, die eine bestimmte Zeit im Betriebe gewesen waren, wieder aufgenommen, aber nach der Zerstörung des Graphits keine Spur von Diamant gefunden. Wir wollen noch hinzufügen, dass die kleinen Schalen aus Kohle, und die Elektroden von Despretz, die in der Sorbonne geblieben waren, im Jahre 1870 von Berthelot untersucht wurden. Dieselben waren vollständig in Graphit, wie auch Despretz angegeben hatte, aber nur in

[1]) Despretz. Fusion et volatilisation de quelques corps réfractaires sous la triple action de la pile voltaïque, du soleil, et du chalumeau. *Comptes rendus de l'académie des Sciences*, 1849 t. XXVIII. p. 755; t. XXIX. p. 48, 545, 709.

diesen übergeführt, was Berthelot durch die Umsetzung in Graphitoxyd beweisen konnte.

Im Jahre 1866 legte Lionnet, gelegentlich einer geologischen Hypothese von Chancourtois der Académie des Sciences eine Mitteilung vor: „Sur la production naturelle et artificielle du carbone“ (Über die natürliche und künstliche Entstehung von Kohlenstoff“), in welcher er angibt, dass Schwefelkohlenstoff durch ein Element, bestehend aus einem um ein Zinnblech gerollten Goldblatte zersetzt wird. Wir wiederholten diese Versuche und erhielten bei Anwendung ziemlich reinen Schwefelkohlenstoffs auch nach fünf Jahren gar keinen Niederschlag.

Verwendet man bei dem Versuch von Lionnet feuchten Schwefelkohlenstoff, so bemerkt man bei sinkender Temperatur an dem Glase kleine glänzende Pünktchen, diese werden von Wassertröpfchen gebildet, die man beim ersten Anblick für kleine Krystalle halten könnte.

Wir erforschten hierauf die Bedingungen, unter welchen Kohlenstoff durch elektrolytische Zersetzung niedergeschlagen werden könnte; wir haben bereits im Vorangehenden nachgewiesen, dass der auf diese Weise gewonnene Kohlenstoff innen amorph ist.

Am 19. Februar 1880 veröffentlichte J. B. Hannay eine vorläufige Mitteilung über den Diamant, betitelt: *Sur la production artificielle du diamant (Über die künstliche Herstellung von Diamant)*[1], und etwas später eine Arbeit: *Sur la formation artificielle du diamant (Über die künstliche Bildung von Diamant)*[2].

Hannay hat das Studium des Kohlenstoffs wieder aufgenommen, welcher aus den Kohlenwasserstoffen durch Alkalimetalle abgeschieden wird. Es ist lange Zeit bekannt, dass diese Reaktion bei hoher Temperatur glänzenden Kohlenstoff von einer gewissen Härte liefert. Hannay ging zuerst vom Paraffinöl aus, konnte aber in verschiedenen Versuchen bei der ziemlich wechselnd verlaufenden Zersetzung dieses Körpers keinerlei Resultat erhalten.

[1]) *Proceedings Royal Society* p. 188 Edinburgh 1880.
[2]) *Proceedings Royal Society* p. 450 Edinburgh 1880.

Hierauf versuchte er es mit einem komplizierteren Körper, dem Knochenöl, welchem er zehn Prozent Paraffinöl zusetzte. Als Alkalimetall wurde Lithium gewählt[1]). Das ganze erhitzte er während 14 Stunden in einem Eisenrohr, dessen Ende im Gebläse verlötet worden war; wenn das Rohr nicht platzte, fand er dann und wann kleine schwarze oder durchsichtige Krystalle, die die Eigenschaften des Diamanten besassen und im Sauerstoffstrom verbrannten unter Bildung einer dem Atomgewichte des Kohlenstoffs entsprechenden Kohlensäuremenge. Hannay erkannte beim Auffangen der Verbrennungsgase, dass die so erhaltene Kohlensäure 3 Prozent Stickstoff enthielt und bemerkt hierzu:

„Daraus, dass der Diamant nur zusammen mit stickstoff- „haltigen Verbindungen erhalten werden konnte, und dass „das entstandene Gemenge (nur ein Teil der 14 mg war „durchsichtig) Stickstoff enthält, musste ich schliessen, dass „bei dieser Reaktion der Diamant durch Zersetzung einer „stickstoffhaltigen Verbindung, nicht aber eines Kohlen- „wasserstoffes entsteht."

Die Untersuchungen von Hannay sind ziemlich kompliziert und voll von Widersprüchen. Das Verfahren, den Diamant von der Kohlenschicht zu trennen, welche das Eisenrohr auskleidet, erscheint nicht sehr klar. Bei einem Versuche findet er am Boden des Rohres

„einen glatten Überzug, der an den Wänden haftet. „Da ich dieses Resultat noch niemals erhalten hatte, liess „ich das Ende des Rohres absägen. Die Masse war „schwarz und liess sich mit dem Meissel entfernen; sie „schien aus Eisen und Lithium zu bestehen. Beim Pulvern „im Mörser fühlte ich sehr harte Teilchen, wenn sie auch „dem Stossen nicht widerstanden. Bei der näheren Prüfung, „sah ich, dass sie durchsichtig waren; es war Diamant."

[1]) Hannay gibt nicht an, wie er das Lithium dargestellt hat, dessen er sich bei seinen Versuchen bediente. Vor den Untersuchungen von Guntz konnte man bekanntlich Lithium an Verkaufsstellen chemischer Produkte unmöglich erhalten.

Es scheint uns, dass diese Masse, welche man mit dem Meissel entfernen muss, im Mörser die Diamanten, welche sie einschliesst ziemlich leicht abgiebt. Ausserdem erwähnt Hannay jeden Augenblick die Anwesenheit von Kieselsäure, die bei seinen Versuchen nicht auftreten sollte.

War der von Hannay erhaltene Körper wirklich Diamant, so war derselbe, wie wir später sehen werden, durch die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der ziemlich leicht schmelzbaren Legierung von Eisen und Lithium unter Druck gebildet worden, aber nicht durch die Wirkung der stickstoffhaltigen Verbindungen des Knochenöls.

Ich wollte indes jedenfalls die Versuche Hannay's wiederholen.

Zu diesem Zwecke liess ich gestreckte Rohre aus weichem Eisen herstellen von folgenden Dimensionen: Höhe 0,60^{m}; Dicke 0,014^{m}; innerer Durchmesser 0,006^{m}. In das Innere brachte ich das Gemenge von Lithium (welches ich Herrn Guntz verdankte) Knochenöl und Paraffinöl. Als ich aber das Rohr schliessen wollte, durch Verlöten des Eisens bei Rotglut (so wie es Hannay angibt), bemerkte ich, dass die ganze im Rohre befindliche Flüssigkeit wegdestillierte, bevor das Rohr völlig geschlossen war.

Auch als ich das Rohr in der Mitte mit einer Bleirohrschlange umgab, welche von kaltem Wasser durchströmt wurde, konnte ich bei der Temperatur, die das Ende erreichen musste, um gelötet zu werden, die Flüssigkeit nicht im Rohre zurückhalten.

Nach vielen fruchtlosen Versuchen habe ich die Wiederholung dieser Experimente aufgegeben.

Marsden hat über dieselbe Frage sehr interessante Untersuchungen veröffentlicht, über welche ich berichten will.

In einer vorläufigen Mitteilung: *Sur la préparation du carbone adamantin (Über die Herstellung von diamantenförmigem Kohlenstoff)* [1]) berichtet Marsden, er habe Silber oder eine Legierung von Silber und Platin in einer Hülle aus Zuckerkohle bei der Temperatur des schmelzenden Stahles erhitzt. Bei dieser hohen Tempe-

[1]) *Proceedings of the Royal Society p. 20*; Edinburgh 1880—1881.

ratur löst das Silber eine kleine Menge Kohlenstoff, welche später beim Erkalten wieder ausgeschieden wird.

Marsden behandelt das Metall mit Salpetersäure und findet in dem Rückstand amorphen Kohlenstoff, Graphit und kleine durchsichtige oder schwarze Krystalle. Die so erhaltene Menge war viel zu gering, um damit eine Verbrennung in Sauerstoff ausführen und die gebildete Kohlensäure wägen zu können. Nach Marsden nähern sich die Eigenschaften dieser kleinen Krystalle sehr denen des Diamanten. Marsden zeigt am Schluss seiner Arbeit an, er werde seine Versuche fortsetzen; er hat aber nichts weiter veröffentlicht.

Die Abhandlung von Marsden ist sehr bemerkenswert, weil er sehr richtig beobachtet, welch grosse Menge verschiedener krystallisierter Produkte im Moment des Erstarrens einer Silbermasse entstehen kann, welche Sauerstoff, Thonerde, Kieselsäure u. s. w. abgibt. Er spricht zum Beispiel in einer auf gleicher Grundlage aufgebauten Arbeit über die Löslichkeit der Kieselsäure in Silber[1]), von hexagonalen, blassgelben Blättchen, die er zuerst mit Graphit verwechselt hatte und deren Erforschung er nicht weiter verfolgte. Diese schönen Sechsecke waren das krystallisierte Siliciumcarbid CSi, welches in Silber bei hoher Temperatur sehr leicht entsteht und welches jetzt in der Industrie unter dem Namen *Carborundum* gewonnen wird.

Um auf die Versuche von Marsden, welche ich oft wiederholt habe, zurückzukommen, glaube ich, dass man durch Zufall beim Arbeiten nach seinen Angaben mehr oder weniger gut krystallisierte schwarze Diamanten erhalten könnte. Dies kann besonders der Fall sein, wenn man den mit Retortenkohle ausgefütterten Tiegel im Gebläseofen erhitzt. Bekanntlich hinterlässt dieses Brennmaterial nur sehr wenig Asche; das Feuer fällt plötzlich zusammen, und dann durchströmt ein rascher Luftstrom den Ofen in Folge des mächtigen Zuges des Schornsteins. Der Tiegel wird plötzlich

[1]) R. Sidney Marsden. Sur la cristallisation de la silice dans les métaux en fusion. *Proceedings of the Royal Society* p. 37; Edinburgh 1880—1881.

abgekühlt. Das Silber, welches in einem Doulton'schen Tiegel aus Graphit enthalten ist, erkaltet äusserlich; es entsteht eine widerstandsfähige metallische Hülle, und in dem Augenblick, wo das Innere des Tiegels, welches noch nicht erstarrt, sondern noch flüssig ist, vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, nimmt es an Volum zu und presst die kleine Menge Kohlenstoff, welche noch in Lösung bleibt und sich abzuscheiden strebt, zusammen. Unter Einwirkung dieses Druckes entsteht schwarzer Diamant. Vor diesem Punkte wurde jeder Überschuss von Kohlenstoff in Form von Graphit ausgeschieden.

Wir werden später sehen, dass dieses Experiment der Gewinnung schwarzer Diamanten in Silber gute und sichere Resultate gibt, wenn man eine kleine Menge mit Kohle gesättigtes Silber plötzlich abkühlt.

Durchsichtige Diamanten haben wir nach diesem Verfahren niemals erhalten. Der schwarze Rückstand liefert nach der Entfernung des Silbers durch Salpetersäure und nach Behandlung mit Schwefelsäure und endlich mit Fluorwasserstoffsäure ein Gemenge von Graphit, schwarzen Diamanten und durchsichtigen Krystallen, welche man beim ersten Anblick für Diamanten halten könnte. Der Graphit wird durch Kaliumchlorat und Salpetersäure in Graphitoxyd übergeführt und dann zerstört, aber die durchsichtigen Krystalle verschwinden bei Behandlung des Rückstandes mit geschmolzenem Kaliumbisulfat. Dagegen widerstehen die schwarzen Krystalle und zeigen die Eigenschaften des schwarzen Diamanten. Marsden musste also schwarzen Diamant erhalten haben, aber nur zufällig und ohne zu bemerken, welche wichtige Rolle der Druck dabei spielt.

Zum Schluss möchte ich nochmals bemerken, dass die Resultate Marsden's sehr merkwürdige sind, und dass ich Gelegenheit hatte, einige davon bei meinen Versuchen bestätigt zu finden. Besonders habe ich mit Leichtigkeit die Krystalle von Kieselsäure erhalten, deren er in der bereits oben citierten Arbeit erwähnt.

A. — Einleitende Untersuchungen.

Unsere früheren Untersuchungen über Fluor und dessen Verbindungen führten uns dazu, einige Experimente über die Krystallisation des Kohlenstoffs in Angriff zu nehmen.

Fluor ist bekanntlich ein Element von grossem Vermögen, Mineralien zu bilden und liefert meistens bei den Reaktionen, an welchen es teilnimmt, sehr gut krystallisierte Körper. Wir befassten uns daher zunächst mit dem Studium der bisher unbekannten Verbindungen von Fluor mit Kohlenstoff.

Wir haben verschiedene Fluoride von Kohlenstoff hergestellt und dieselben unter verschiedenen Bedingungen wieder getrennt, in der Hoffnung, bei Umkehrung der Reaktion krystallisierten Kohlenstoff zu erhalten.[1]) Bei allen diesen Versuchen der Zersetzung von Kohlenstofffluorverbindungen haben wir niemals etwas anderes erhalten, als amorphe Kohle bei Dunkelrotglut oder Graphit bei höherer Temperatur.

Hierauf gelangten wir dazu, unsere Untersuchungen zu verallgemeinern, und wie schon oben bemerkt, die möglichst gründliche Erforschung der drei Modifikationen des Kohlenstoffs in Angriff zu nehmen.

Was den Diamant anbelangt, so waren wir der Ansicht, dass zu Anfang der Versuche eine gewisse Reihe von Vorstudien methodisch angestellt werden müssten, bevor die künstliche Darstellung des krystallisierten Kohlenstoffs versucht würde. Bei jeder Frage ist der Weg der Forschung derselbe und den ersten tastenden Versuchen der Synthese müssen analytische Arbeiten vorangehen.

In diesem besonderen Fall schien es sehr wichtig, die Erforschung so vollständig, wie nur möglich zu gestalten, nicht nur die der Eigenschaften des Diamanten, sondern auch die der geologischen Verhältnisse, unter denen er entstanden sein könnte. Dies führte uns zu den einleitenden Untersuchungen, über welche wir rasch berichten wollen.

[1]) H. Moissan. Action du fluor sur les différentes variétés de carbone *Comptes rendus*, t. CX. p. 276, 951 (1890).

Über einige neue Eigenschaften des Diamanten. — Die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche die Eigenschaften des Diamanten studierten, war hauptsächlich auf die Einwirkung des Sauerstoffs bei hoher Temperatur gerichtet. Wenn diese auch bereits seit langem bekannt war, so existierte doch noch keine genaue Angabe über die Verbrennungstemperatur des Diamanten. Bei wichtigen Untersuchungen, die zur Feststellung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs dienten, hatten Dumas und Stas[1]) dieses Experiment ausgeführt mittelst eines Porzellanrohres, welches in einem Lehmofen erhitzt wurde. Die Mehrzahl der Chemiker, die damals Diamant zu verbrennen hatten, führten diese Operation in Porzellan auf einem guten Verbrennungsofen für organische Elementaranalyse aus.[2])

Gleich bei Beginn unserer Untersuchungen bemerkten wir, dass die Verbrennungstemperatur der verschiedenen Proben, die entweder aus Brasilien oder vom Cap stammten, sehr verschieden war.

Zur Bestimmung dieser Verbrennungstemperaturen verwendeten wir den thermoelektrischen Apparat von Le Chatelier, welcher sich in einem innen und aussen glasierten Porzellanrohr befand. Die Lötung wurde über einen kleinen Platinträger gebracht, welcher den zu verbrennenden Diamant enthielt. Dieser Apparat war an beiden Enden durch Glasansatzstücke, die mit dem Porzellanrohr verkittet waren geschlossen und gestattete die Verbrennung im Sauerstoffstrom[3]) zu beobachten. Zwei kleine Tropfenzähler mit Barytwasser waren in den Apparat eingeschaltet, der eine nach dem Sauerstoff, um dessen Reinheit zu kontrolieren, der andere nach dem Porzellanrohr, um den Beginn der Verbrennung zu erkennen.

[1]) Dumas et Stas. Recherches sur le véritable poids atomique du carbone. *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série t 1. p. 5.

[2]) Friedel. Combustion du diamant. *Bull. Soc. Chim.* t. XLI p. 100.

[3]) Der Sauerstoff wurde im Laboratorium aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Braunstein, welcher vorher gut ausgeglüht worden war, dargestellt. Vor jeder Verbrennung wurde dieser Sauerstoff analysiert mit Hülfe von pyrogallussaurem Kalium. Um zur Verwendung geeignet zu sein, durfte er nicht mehr als 3 Prozent fremder Gase enthalten.

Steigert man nun die Temperatur, so geht die Verbrennung des Diamanten, erkennbar durch die Einwirkung der Kohlensäure auf das Barytwasser, zunächst langsam und ohne sichtbare Feuererscheinung vor sich. Überschreitet man aber diesen Punkt um 40° bis 50°, so erfolgt die Verbrennung unter Lichterscheinung, und die Substanz ist von einer deutlichen Flamme umgeben.

Noch eine andere ziemlich merkwürdige Thatsache wurde bei diesen Untersuchungen beobachtet. Im Moment, wo die Verbrennung des Diamanten sich vollzieht, sah man immer an seiner Oberfläche kleine undurchsichtige Flecken erscheinen, ein Beweis, dass die Umwandlung des durchsichtigen Kohlenstoffs in schwarzen Kohlenstoff gleichzeitig mit der fortschreitenden Verbrennung vor sich geht.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind folgende:

No. 1. Ockergefärbter schwarzer Diamant: verbrennt mit Feuerscheinung bei 690°.

No. 2. Schwarzer, sehr harter Diamant von narbigem Aussehen: verbrennt mit Feuererscheinung zwischen 710° und 720°.

No. 3. Durchsichtiger brasilianischer Diamant: beginnt ohne Feuererscheinung zwischen 760° und 770° zu verbrennen.

No. 4. Durchsichtiger, schön krystallisierter brasilianischer Diamant: beginnt ohne Lichterscheinung zwischen 760° und 770° zu verbrennen. Dieser Diamant, ungefähr von einem Karat, war vorher in einer Kohlenhülse bei der gewöhnlichen Temperatur des Sauerstoffgebläses erhitzt worden; er war mit einer leichten schwarzen Schicht bedeckt, die von Königswasser nicht angegriffen wurde. Diese Oberflächenschicht verschwand ein wenig vor dem Beginn der Verbrennung.

No. 5. Geschliffener Cap-Diamant: beginnt ohne Feuererscheinung zwischen 780° und 790° zu verbrennen.

No. 6. Brasilianischer Bord: beginnt ohne Feuererscheinung bei 790° zu verbrennen und verbrennt unter Flammenerscheinung bei 840°.

No. 7. Bord vom Cap: brennt ohne Flamme bei 790° und unter Feuererscheinung bei 840° wie der vorangehende.

No. 8. Ein Stück sehr harter Bord, unmöglich zu schleifen, da er die Stahlrädchen ritzte, ohne vom Diamantpulver angegriffen zu werden, begann ohne Flamme erst bei 800° und mit Flamme bei 875° zu verbrennen.

Hierauf untersuchten wir die Einwirkung verschiedener Gase auf den Diamant. Diese Experimente wurden mit sorgfältigst bereiteten und besonders vollständig sauerstofffreien Gasen ausgeführt. Der Diamant, mit welchem man operierte, befand sich in einem Platinrohr in der Mitte eines kleinen Schiffchens aus gleichem Metall. Man verwendete geschliffene und gut durchsichtige Diamanten, um die geringste chemische Wirkung besser beurteilen zu können.

Die Cap-Diamanten verändern ihr Gewicht beim Erhitzen in Wasserstoff bei 1200° nicht. Moren hatte schon angegeben, dass Diamant in Wasserstoff bei Weissglut keine Veränderung zeige.[1] Arbeitet man mit geschliffenen, etwas gelblichen Steinen, so tritt meist eine geringe Farbenänderung ein; sie werden lichter und nehmen ein blasseres Gelb an. Manchmal verlieren sie auch ihre Klarheit und werden milchig trübe.

Diamant in einem Fluorstrome bei Rotglut ändert sich nicht an Gewicht, während Graphit bei dunkler Rotglut, und Kienruss bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird.[2] Trockenes Chlor wirkt bei 1100° bis 1200° auf Diamant nicht ein; die geschliffenen Capdiamanten ändern weder ihr Gewicht, noch ihre Farbe, ebensowenig in Fluorwasserstoff unter gleichen Verhältnissen.

Schwefeldampf greift den Diamant nur schwierig an; man muss bis 1000° (ermittelt auf thermoelektrischem Wege) erhitzen, um die Reaktion zu bewerkstelligen. Beim schwarzen Diamant dagegen geht die Bildung von Schwefelkohlenstoff mit Leichtigkeit von 900° an von sich.

Natriumdampf wirkt bei 600° auf Diamant nicht ein. Flüssiges

[1]) Moren. *Comptes rendus*, t. LXX. p. 990.

[2]) Henri Moissan. Action du fluor sur les différentes variétés de carbone. *Comptes rendus*, t. CX. p. 276.

Eisen verbindet sich energisch mit Diamant und gibt eine Schmelze, aus welcher sich beim Erkalten Graphit abscheidet. Auch geschmolzenes Platin verbindet sich bei hoher Temperatur sehr rasch damit.

Kaliumbisulfat und Alkalisulfat im geschmolzenem Zustande greifen Diamant nicht an. Auch schwefelsaurer Kalk wurde bei 1000⁰ nicht reduziert.

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln ist bereits sorgfältig untersucht worden. Wir brauchen nur an die Trennung der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs von Berthelot mit Kaliumchlorat und Salpetersäure zu erinnern. Ditte[1]) hat in einer wichtigen Arbeit gezeigt, dass Jodsäureanhydrid bei 260⁰ alle Varietäten des Kohlenstoffs ausser Diamant angreift.

Geschmolzenes Kaliumchlorat oder -nitrat besitzen keine Wirkung auf durchsichtigen Diamant, während schwarzer Diamant, wie Damour festgestellt hat, angegriffen wird.

Eine merkwürdige Reaktion zeigten die Alkalicarbonate. Hält man einen Diamant in geschmolzenen Kalium- oder Natriumcarbonat bei 1000⁰ bis 1200⁰, so verschwindet er rasch unter Bildung von Kohlenoxyd. Diese Reaktion bewog uns, zu untersuchen, ob der Diamant nicht eine kleine Menge Wasserstoff enthielte, welcher sich in diesem Fall gasförmig entwickeln und leicht nachgewiesen werden könnte.

Das Experiment wurde folgendermassen ausgeführt; ein Platinschiffchen mit absolut trockenem Alkalicarbonat und dem Diamant wurde in ein innen und aussen glasiertes Porzellanrohr gebracht, welches mit Kohlensäure gefüllt und evacuirt wurde. Hierauf erhitzte man das Rohr auf 1100⁰ bis 1200⁰ und fing das entweichende Gasgemenge zum Zweck der Analyse auf.

Durch Kalilauge wurde die Kohlensäure entfernt, Kohlenoxyd wurde durch Kupferchlorürlösung absorbiert; der geringe Rest mit Sauerstoff vermengt, änderte unter der Wirkung des

[1]) A. Ditte. Recherches sur l'acide iodhydrique et ses principaux composés métalliques. *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris 1870.*

Funkens sein Volumen nicht. Aus diesem Versuch kann man wohl schliessen, dass der betreffende Diamant weder Wasserstoff noch gasförmige Kohlenwasserstoffe enthielt.

Man sollte indessen unserer Ansicht nach diesen Versuch wiederholen mit einer bedeutenderen Gewichtsmenge Diamant und besonders mit jener Diamantart, welche so schön mit blauem Lichte fluoresciert, da diese vielleicht einige Spuren Kohlenwasserstoff eingeschlossen enthalten könnte.

Aus diesen ersten Untersuchungen können wir den Schluss ziehen, dass die Verbrennungstemperatur des Diamanten bei verschiedenen Mustern verschieden ist; sie schwankt zwischen 760° und 875°. Im Allgemeinen steigt die Verbrennungstemperatur mit mit der Härte des Diamanten. Es giebt also nach diesen Unterschieden mehrere Varietäten von diamantförmigen Kohlenstoff. Diamant widersteht bei 1200° dem Chlor, dem Fluorwasserstoff und der Wirkung verschiedener Salze, wird dagegen durch Alkalicarbonate bei dieser Temperatur leicht angegriffen. Diese Reaktion gestattete uns nachzuweisen, dass das untersuchte Muster keinen Wasserstoff und keinen Kohlenwasserstoff enthielt.

Analyse der Asche des Diamanten. — Wir erachteten es bei der Fortsetzung dieser ersten Untersuchungen für unerlässlich, die mineralischen Substanzen zu bestimmen, aus denen die Asche des Diamanten besteht. Schon Dumas hatte hervorgehoben, von welchem Vorteil es wäre, die in den Krystallen enthaltenen Spuren von Verunreinigungen zu kennen, um daraus zu schliessen, welches die Umgebung des krystallisierenden Kohlenstoffes gewesen sein könnte.

Da die Aschenmenge von schönen klaren Krystallen sehr gering ist, so verwendete ich Diamantbord, welcher weniger wertvoll ist und mehr fremde Substanzen enthält, als ungefärbte Steine.

Der zur Analyse eingeschlagene Weg, wechselte je nach dem zu bestimmenden Körper. Wir waren indes nur mit Hülfe mikro-

chemischer Untersuchungen in der Lage, einige Reaktionen von grosser Deutlichkeit zu erhalten. Auch die Spektralanalyse wurde herangezogen; diese Untersuchungen aber wurden ausserordentlich erschwert durch die Gegenwart von Eisen, welches im Spektroskop eine sehr grosse Zahl von Linien giebt. Wir konnten mit dieser letzteren Methode besonders die Anwesenheit von Spuren einzelner Körper kontrolieren, die durch mikrochemische Reaktionen entdeckt worden waren.

Eisen wurde durch Rhodankalium nachgewiesen. Man arbeitete entweder in einer salzsauren oder schwefelsauren Lösung der Asche, oder in einer sauren Lösung einer Schmelze der Asche mit einer Spur absolut reinen Natriumcarbonates. Kieselsäure wurde durch die Phosphorsalzperle nachgewiesen, indem man in der Mitte derselben mit der Lupe eine Spur unlöslicher Kieselsäure erkannte. Es ist dies die empfindlichste Reaktion auf diesen Körper, die wir gefunden haben.

Auf Titan wurde nach der Reaktion von Lewy geprüft; Einwirkung der Titansäure auf Morphin in Schwefelsäure[1]). Die Reaktion wurde entweder direkt an der Asche oder nach der Behandlung mit Bisulfat ausgeführt.

Calcium wurde unter dem Mikroskop nach der Bildung von krystallisiertem oxalsaurem Kalk erkannt, ebenso Magnesium aus der Entstehung von Magnesiumammoniumphosphat.

Alle Diamantstücke wurden vor der Verbrennung in Sauerstoff, mit Fluorwasserstoffsäure, hierauf mit kochendem Königswasser behandelt, endlich mit Wasser gewaschen und im Heizschrank getrocknet. Aschengewichte unter $^1/_2$ Milligramm werden wir nicht anführen.

No. 1. — Diamantbord vom Cap: fettiges Aussehen, violette Färbung, verzerrte Krystallisation. D = 3,49, G = 0,387 g; Asche: 0,0005 g entsprechend 0,13 Prozent. Die Asche ist weiss mit

[1]) Léwy. Contribution à l'étude du Titane. *Thèse de la Fucu.té de Paris 1891 und Comptes rendus;* 29. November, 13. Dezember 1886.

einem ockergelben Pünktchen, sehr leicht und bewahrte die allgemeine Form des Krystalles mit dem Aussehen von geöffneten Blättchen.

Eisen	Reichlich, direkt und leicht in der salzsauren Lösung der Asche nachgewiesen.
Silicium	Sehr deutliche Reaktion in der Perle.
Calcium	Spuren durch Calciumoxalat; im Spektroskop bestätigt.
Magnesium	Sehr deutliche, aber schwache Reaktion durch Magnesiumammoniumphosphat.

No. 2. — Zwei Stücke Bord vom Cap: fettiges Aussehen, krystallinisoh zugespitzt, eisengrau gefärbt. D = 3,49, G = 0,146, Sehr wenig Asche, von geringerem Gewicht als $^1/_2$ mg, von gelber Farbe, in der ursprünglichen Form des Krystalles. Eisen reichlich. Silicium sehr deutlich in der Perle. Kein Titan. Spuren von Magnesium und Calcium.

No. 3. — Bord vom Cap: eisengraues Aussehen. D = 3,48, G = 0,093. Sehr wenig grauweisse Asche. Eisen: Charakteristische Reaktion. Silicium: sehr deutliche Reaktion.

No. 4. — Bord vom Cap: Würfelform, gekrümmte Flächen. D = 3,48, G = 0,100. Eisen und Titan: sehr deutliche Reaktionen.

No. 5. — Bord vom Cap (Kimberley): fettiges, glänzendes Aussehen. G = 0,212. Weisse, am Rand leicht ockrige Asche. Eisen: sehr deutlich; kein Titan.

No. 6. — Bord vom Cap (Jagersfontein): rötliche Farbe, fettiges Aussehen. G = 0,272. Ziemlich viel ockergelbe Asche, Silicium, viel Eisen, Titan: sehr deutlich.

No. 7. — Schwarzer brasilianischer Diamant: grosse Härte, Aussehen von Anthracit. D = 3,50, G = 0,0397 Asche von geringerem Gewicht als 0,5 mg aber in verhältnismässig grösserer Menge als bei No. 3, ziegelrot, sehr hart und körnig aussehend.

Eisen	Sehr deutliche Reaktion, bildet den Hauptbestandteil der Asche kann durch Ferrocyankalium und sogar durch die Boraxperle nachgewiesen werden.
Calcium	In sehr kleiner Menge. Spektroskopisch nachgewiesen.
Magnesium	Zweifelhaft.
Titan	Kleines.

No. 8. — Schwarzer brasilianischer Diamant: schwarze Farbe, narbiges Äussere, unter dem Mikroskop zeigen sich abwechselnde weisse und schwarze Streifen. G = 0,354; Asche = 0,017 oder 4,8 Prozent. Es war möglich, eine quantitative Analyse der Asche auszuführen mit folgenden Resultaten:

	Auf 100 Th. Asche	Auf 100 Th. Diamant
Eisenoxyd	53,3	2,2
Kieselsäure	33,1	1,3
Kalk	13,2	0,6
Magnesia	Spuren.	

No. 9. — Brasilianischer Bord: rote Fragmente. Krystallinische Oberfläche mit durchsichtigen Adern von Ockerfarbe. D = 3,49, G = 0,130. Sehr wenig Asche, weniger als 0,5 mg, in Form weisser und ockergelber Blättchen. Diese Asche ist widerstandsfähiger als die des schwarzen Diamanten und musste mit Kaliumcarbonat aufgeschlossen werden.

Eisen	Sehr deutliche Reaktion mit Rhodankalium und Ferrocyankalium.
Silicium	Reichlich in der Perle.
Magnesium	Zweifelhaft.
Calcium	Sehr schwach.
Titan	Keines.

No. 10. — Brasilianischer Bord: grüne durchsichtige, stark brechende Fragmente mit einigen sehr deutlichen krystallinischen Seitenflächen. D = 3,47, G = 0,093. Unbedeutende leicht gelbliche Asche. Nur die ganz durchsichtigen Diamanten gaben noch geringere Aschenmengen.

Eisen . . . . Keines
Silicium . . . . . . Deutliche Reaktion in der Perle.

No. 11. — Geschliffener Cap-Diamant: sehr leicht gelblich, schön klar, fluorescierend. D = 3,51; G = 0,126 g. Asche kaum sichtbar; Eisen konnte darin sehr deutlich nachgewiesen werden.

Alle von uns untersuchten Muster Bord und Diamanten vom Cap enthielten also Eisen, und zwar bildete dieses Metall den Hauptbestandteil der Asche. Auch in den Aschen des schwarzen und gewöhnlichen Diamanten aus Brasilien fanden wir Eisen mit Ausnahme einer grüngefärbten Bord-Art, wo es vollständig fehlte. In allen Mustern wiesen wir ferner Silicium, in den meisten Calcium nach. Wir wollen daran erinnern, dass Daubrée das Vorhandensein dieses alkalischen Erdmetalls in gewissen Eisenarten, wie in diesem von Ovifack beobachtet hat.

Untersuchungen der blauen Erde vom Cap. — Bekanntlich finden sich am Cap der guten Hoffnung Diamanten in ungeheuren mit Serpentingestein erfüllten Gruben, welches Gestein mehr als 80 Mineralarten und nur 100—500 Milligramm krystallisierten Kohlenstoff im Kubikmeter enthält. Zuerst suchte man in dieser *blauen Erde*, wie man sie am Cap nennt, nur Diamanten von gewisser Grösse, welche mit der Hand ausgesondert werden konnten. Als die Art der Ausbeutung sich veränderte und Maschinen die Handarbeit ersetzten, konnte man mit entsprechend feinen Sieben auch viel kleinere Diamanten ausscheiden; aber das Vorhandensein mikroskopisch kleiner Diamanten in diesem Serpentingestein war

bisher unbekannt. Diese letzteren, welche für den Handel gar keinen Wert besitzen, boten mir ganz besonderes Interesse im Hinblick auf die künstliche Darstellung dieser Varietät des Kohlenstoffs.

Ich konnte diese Untersuchung ausführen Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn de Monmort, der so freundlich war, mir gelegentlich der letzten Pariser Weltausstellung das für meine Untersuchungen notwendige Material zur Verfügung zu stellen, und dem sich hiermit gerne meinen besten Dank abstatte. Die Muster stammten aus den Minen von Old de Beer's.

Um die mikroskopischen Diamanten, welche dieses Serpentingestein einschliesst, zu isolieren, musste man alle anderen mineralischen Substanzen, die den kostbaren Stein begleiten, zerstören.

Zwei Kilogramm dieser blauen Erde wurden in Portionen von 250 g während 12 Stunden mit einem Überschuss kochender Schwefelsäure behandelt. Nach dem Erkalten wäscht man mit Wasser und lässt dann Königswasser einwirken. Erneuertes Waschen entfernte eine grosse Menge löslicher Bestandteile; man brachte den Rückstand in eine Platinschale und behandelte mit einem grossen Überschuss kochender Fluorwasserstoffsäure. Der Rückstand bestand aus ca. 100 g; man entfernte mit Hülfe der Pincette einige grosse unangegriffene Stücke und die umfangreichsten Rubine. Hierauf behandelt man neuerdings mit kochender Schwefelsäure, wäscht mit Wasser, trocknet und nimmt mit Fluorwasserstoffsäure auf. Dies wird 12 bis 14 mal wiederholt, wodurch hauptsächlich die Entfernung krystallisierter Thonerde bezweckt wird, von der man die Substanz sehr schwer befreien kann.

Nun blieben nur mehr 0,094 g Rückstand, welcher 15 mal mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt wurde, um den Graphit zu zerstören. Was dann noch übrig blieb, wurde zuerst mit Fluorwasserstoffsäure, hierauf mit kochender Schwefelsäure gewaschen und endlich nach der Dichte fraktioniert mit Bromoform von der Dichte 2,9 und Methylenjodid mit der Dichte 3,4.

Die mikroskopische Untersuchung der Rückstände wurde während der ganzen Aufarbeitung nicht ausser Acht gelassen.

Vor der Behandlung mit Kaliumchlorat konnten wir deutlich die Anwesenheit von Graphit in schönen glänzenden hexagonalen oder blättrigen Krystallen, manchmal vom Aussehen kleiner Näpfchen bemerken. Auch begegneten wir umfangreicheren Stücken von einer gewissen Stärke, mit ausgehöhlten dreieckigen Eindrücken. Dieser Graphit lieferte bei der Oxydation ein Graphitoxyd von grünlicher Farbe, die in Gelb überging. Wir zerstörten es mit Schwefelsäure, um seine Verwandlung in Pyrographitoxyd bei der Verbrennung zu vermeiden. Es sei daran erinnert, dass der Graphit aus Roheisen, wie Berthelot angiebt, ebenfalls ein grünlich gefärbtes Graphitoxyd liefert.

Gleichzeitig konnten wir einen Graphit isolieren, der die Eigenschaft hatte, in Schwefelsäure unter bedeutendem Aufschwellen, bei 200°, zu zerfallen.[1])

Bei der mikroskopischen Prüfung des Rückstandes nach allen Behandlungen, welcher eine grössere Dichte als 3,4 zeigte und in Methylenjodid zu Boden sank, fanden wir mehrere Substanzen:

1. Eine bernsteingelbe Substanz in unregelmässigen Massen;
2. Schwarzen Diamant;
3. Mikroskopische Diamanten.
4. Kleine durchsichtige Krystalle in Form länglicher Prismen, die in Sauerstoff nicht verbrennen, in violetten Licht nicht fluorescieren und auf polarisiertes Licht einwirken.

Die Teile gelber Substanz, welche einer so energischen Behandlung widerstanden haben, zeigen eine gewisse Durchsichtigkeit; einige besitzen viereckige Löcher, in welchen Krystalle eingeschlossen gewesen sein dürfen. Auf 1000° erhitzt hinterlässt diese Masse einen Rückstand, der vom Magnet leicht angezogen wird und eine grosse Menge Eisen enthält. Dieselbe Substanz trafen wir in den Vertiefungen von grossen natürlichen Diamanten und in manchen unserer Schmelzen, die zur Herstellung künstlicher Diamanten gedient haben.

[1]) Wir haben weiter oben, gelegentlich unserer Untersuchungen über den Graphit angegeben, auf welche Weise es möglich ist, diese neue Varietät herzustellen.

Die Stücke schwarzer Diamanten, welche wir unter dem Mikroskop in der blauen Erde vom Cap gefunden haben, sind rund, selten narbig; einige zeigen gerade, andere gekrümmte Kanten und erinnern an Octaeder (Fig. 19. A); manche besitzen sehr deutlichen Fettglanz. Auch schwarze unregelmässige punktierte Stücke kommen vor. Ihre Dichte schwankt zwischen 3 und 3,5; sie ritzen Rubin und verbrennen in Sauerstoff bei 1000°.

Die durchsichtigen Diamanten haben ausserordentlich verschiedene Dimensionen, einige sind kaum mit 500facher Vergrösserung unter dem Mikroskop sichtbar. Die einen, und zwar sind das die meisten, sind abgerundet (Fig. 19 B), die anderen zeigen deutlich krystallinisches Aussehen (Fig. 20 B), und manche erscheinen in Form durchsichtiger Tropfen (Fig. 20 A und C) mit





Fig. 19. — Mikroskopisch kleine Diamanten vom Cap. Gr.: 100 d.

Streifen und dreieckigen Eindrücken; sie verbrennen in Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure und ritzen Rubin mit der grössten Leichtigkeit. Zugleich mit diesen Diamanten findet man in kleiner Anzahl Teile von Bord und Rauchdiamant.

Einzelne der durchsichtigen Krystalle, die in Form von langgestreckten Prismen auftreten, enthalten Kieselsäure; man kann sie, sowie die früher erwähnte bernsteingelbe Substanz durch zweimalige sorgfältige Behandlung mit Kaliumbisulfat und durch hierauf folgende Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zerstören.

Unsere Untersuchung der blauen Erde vom Cap führte also zur Entdeckung zahlreicher mikroskopisch kleiner Diamanten, zur Auffindung von Bord, von schwarzem Diamant in seinen verschiedenen Formen von wechselnder Dichte und von Graphit.

Die Menge des in der blauen Erde enthaltenen Graphits ist gewiss grösser als die Menge der darin vorhandenen Diamanten; diese Graphitkrystalle sind von einander getrennt.

Zum Schluss will ich bemerken, dass die Entdeckung des schwarzen Diamanten in der blauen Erde Couttolenc[1]) zu verdanken ist, welcher sein Vorhandensein in der Mine von Old de Beer's bekannt machte. Wenn auch meine analytische Untersuchung bereits vor zwei Jahren fertig war, so hatte ich doch in dieser Richtung noch nichts veröffentlicht und deshalb gebührt die Priorität unzweifelhaft Couttolenc.

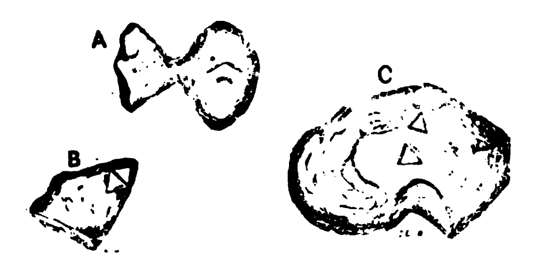


Fig. 20. — Durchsichtige mikroskopische Diamanten vom Cap. Gr.: 100 d.

Untersuchung von diamantenhältigem Sand aus Brasilien — Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Lacroix, Professor am „Muséum d'Histoire naturelle", konnten wir Nachforschungen anstellen, ob der diamantenhältige Sand aus Brasilien auch mikroskopische Diamanten einschliesse.

[1]) Examen de la terre diamantifère de la mine d'Old de Beer's par M. Couttolenc (*Société d'Histoire naturelle d'Autun* 5e Bulletin p. 127; Dezember 1892). Dass dieser Forscher die Anwesenheit der mikroskopischen durchsichtigen Diamanten nicht bemerkt hat, rührt daher, dass er bei seiner Untersuchung der blauen Erde eine Schmelzoperation mit caustischer Soda anwendete, welche immer mehr oder weniger Carbonat enthält; ich habe im vorausstehenden angegeben, dass Diamant mit Leichtigkeit durch schmelzendes Alkalicarbonat zerstört wird.

4,5 kg Sand wurden gesiebt und gaben 1350 g Pulver, welches fast ganz aus Kieselsäure bestand.

Die Zersetzung davon ist sehr langwierig; erst nach einem Dutzend abwechselnder Behandlungen mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefesäure bei Siedehitze gelangte man zu einem Rückstand von 2 g.

Hierauf behandelt man mit geschmolzenem Fluorkaliumfluorhydrat und dann mit Kaliumbisulfat.

Dieser Rückstand enthielt durch die Reagentien ausgefressene Teilchen, einige Flitter gediegenes Gold und Platin und kleine schwarze glänzende graphitartig aussehende Krystalle. Einige von den letzteren wurden isoliert und im Graphitoxyd übergeführt, woraus durch Verbrennung Pyrographitoxyd entstand.

Nachdem Graphit nachgewiesen war, wurde der ganze Rückstand mit Methylenjodid zusammengebracht. Der Teil von grösserer Dichte als Methylenjodid wurde abgesondert und neuerdings mit Fluorkaliumfluorhydrat und Kaliumbisulfat behandelt. Einwirkung von Königswasser entfernt die Edelmetalle.

Hierauf konnten wir schwarze Teile und durchsichtige Teile isolieren, welche auf polarisiertes Licht nicht einwirkten und in Sauerstoff vollständig verbrannten unter Bildung eines weissen Niederschlages in Barytwasser.

Der Rückstand enthielt ferner glänzende Körner, welche auf polarisiertes Licht einwirkten, von länglicher Form und angeätzter Oberfläche. Dieselben waren unverbrennlich und konnten nach langer fortgesetzter Behandlung zum Verschwinden gebracht werden.

Dieser brasilianische Sand enthält also schwarzen Diamant mit narbiger Oberfläche (Fig. 21, B), durchsichtige Diamanten (A und C) von unregelmässiger Gestalt und endlich Graphit, wie schon oben gezeigt. Es kommen also in der Natur am Cap und in Brasilien mikroskopisch kleine schwarze oder durchsichtige Diamanten von hoher Dichte vor; in beiden Fällen sind diese von Graphit begleitet.

UNTERSUCHUNG DES METEORITEN VON CAÑON DIABLO. — Nach der interessanten Mitteilung von Mallard[1]) über den Meteoriten von Arizona an die Académie des Sciences konnten wir uns Proben von diesem Meteoriten verschaffen und die Untersuchung des darin enthaltenen Kohlenstoffs in Angriff nehmen. Die Resultate veröffentlichten wir nicht sofort; wir müssen hier die bemerkenswerte Mitteilung von Friedel[2]) anführen, welcher Forscher zuerst das Vorhandensein von schwarzem Diamant in dem Meteorit von Cañon Diablo nachgewiesen hat.

Unter den verschiedenen analysierten Mustern befand sich eines von grosser Bedeutung, welches zwar nur 4,216 g im

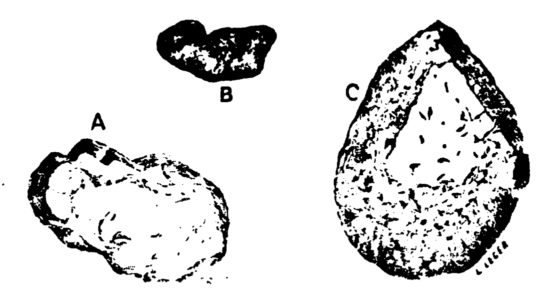


Fig. 21. — Mikroskopische Diamanten aus Brasilien. Gr.: 100 d.

Gewicht hatte, aber sehr deutlich eine Spitze von grosser Härte zeigte, welche von einem Stahlrädchen gar nicht angegriffen wurde. Bei aufmerksamer Betrachtung dieses Musters bemerkt man, dass der Teil, welcher Stahl ritzt, von einem schwarzen Saum umgeben ist, der aus Kohlenstoff und Eisencarbid besteht (Fig. 22.)

Dieses Muster wurde mit kochender Salzsäure bis zum Verschwinden jeder Spur Eisens behandelt; man erhält hierauf ein Gemenge bestehend aus:

[1]) MALLARD. Sur le fer natif de Cañon Diablo. *Comptes rendus*, t. CXIV p. 812, 4. April 1892.

[2]) FRIEDEL. Sur l'existence du diamant dans le fer météorique de Cañon Diablo. *Comptes rendus*, t. CXV. p. 1037, 12. Dezember 1892.

1. Sehr leichter Kohle in Form unfühlbaren Staubes, welche 12 Stunden braucht, um in Wasser zu Boden zu sinken und vielleicht von der Zersetzung der Eisencarbide herrührt;

2. Einer Kohle, in sehr dünnen flachen Stücken, unter dem Mikroskop von kastanienbrauner Farbe und ausgefressenem Aussehen, welche stark komprimiert worden zu sein scheint;

3. Einer dichten Kohle meist in Form abgerundeter Stücke, vermengt mit kleineren Stückchen Phosphoreisen und Phosphornickel mit goldigem Schimmer[1]).

Dies Gemenge wird abwechselnd mit kochender Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure behandelt; seine Dichte ist dann genug gross, dass ein Teil in Methylenjodid zu Bodeu sinkt.

Diesen letzten Rückstand unterwirft man achtmal der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salpetersäure. Die dunkelge-

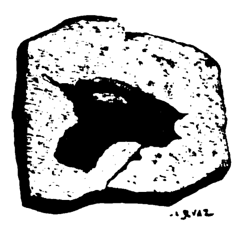


Fig. 22. — Meteorit von Cañon Diablo. gr.: 3 d.

färbten Teile verschwinden allmählich, und zugleich geht eine kleine Menge Eisen in Lösung. Endlich blieb nichts übrig, als zwei gelbliche, ganz identische Fragmente von sehr deutlichem fettigem Aussehen, ohne dreieckige Eindrücke; die runzelige und verzogene Oberfläche erinnert an die gestörte Krystallisation des Bords[2]).

[1]) Dieses Phosphoreisen und Phosphornickel zeigt nach Friedel alle Eigenschaften des Schreibersits.

[2]) Die Steinschleifer bezeichnen mit dem Namen Bord einen manchmal durchsichtigen Diamant, dessen unregelmässige Krystallisation kein leichtes Spalten gestattet, und der von Diamantpulver auf dem Stahlrädchen nicht angegriffen wird.

Diese beiden Teilchen sinken in Methylenjodid zu Boden und ritzen Rubin deutlich. Eines davon hieterliess bei der Verbrennung in Sauerstoff Asche in der ursprünglichen Gestalt des Fragmentes, von ockergelber Farbe, in welcher es möglich war, das Vorhandensein von Eisen nachzuweisen.

Der grösste Diamant (Fig. 23) mass 0,7 mm auf 0,3 mm, zeigte eine gelbliche Färbung, eine runzelige Oberfläche und liess Licht hindurch.

In einem anderen Muster fanden wir neben dem erwähnten Kohlenstoff von grosser Dichte, der mit Phosphor- und Schwefeleisen und -Nickel vermengt war, eine krystallinische pflanzenähnlich gezeichnete Substanz von grauer, jedoch matterer Farbe als



Fig. 23. — Durchsichtiger Diamant von Cañon Diablo.

Platin, welche jedoch durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Königswasser nicht zu entfernen war. Wir fanden darin auch einige Teile schwarzen Diamant von narbiger oder glänzender Oberfläche, und einer Dichte nahe von 3, welcher in Sauerstoff bei 1000° verbrannte.

Mit diesem schwarzen Diamant darf man einige Teilchen magnetischen Eisenoxydes nicht verwechseln, die in Sauerstoff unverbrennlich sind und von Schwefelsäure [1]) nicht angegriffen

[1]) Um diese kleinen Stücke stabilen magnetischen Oxydes in Lösung zu bringen, bedurfte es einer zweimaligen je 15 Minuten dauernden Behandlung mit geschmolzenem Natriumbisulfat.

werden, was bei dem Oxyd $Fe_3 O_4$, wenn es bei hoher Temperatur erhalten wurde, der Fall ist.

Es ist übrigens merkwürdig, wie wenig homogen dieser Meteorit von Cañon Diablo ist. Wir erhielten zum Beispiel bei der Analyse von zwei Mustern, die vom selben Stück in 1^{cm} Entfernung von einander genommen waren, folgende Resultate:

	No. 1.	No. 2.
Eisen	91,12	95,06
Nickel	3,07	5,07
Kieselsäure	0,050	—
Unlösliches	1,47	0,06
Magnesia	Spuren	—
Calcium	Keines	—
Phosphor	0,20	—
Schwefel	Keiner	—

Die beiden Muster enthielten Kohlenstoff in verschiedener Menge, aber keinen Schwefel.

Ein anderer Meteorit gleicher Herkunft, welcher keine Spur Kohlenstoff enthielt, zeigte in zwei, wenige Centimeter von einander entfernt genommenen Proben folgende Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.
Eisen	91,09	92,08
Nickel	1,08	7,05
Kieselsäure	0,05	—
Unlösliche Substanz	Keine	—
Magnesia	Keine	—
Calcium	Keines	—
Phosphor	Nicht bestimmt	
Schwefel	0,45	—

Ein drittes Muster von 20,200 g ergab nur drei Stückchen schwarzen, aber keinen durchsichtigen Diamant.

Das Fragment des Meteoriten von Cañon Diablo, welches ich untersucht habe, enthält also durchsichtigen Diamant, schwarzen Diamant und eine braune Kohle von ziemlich geringer Dichte.

Ausserdem konnte ich in einigen Mustern das Vorhandensein

von Graphit in Gestalt kleiner Anhäufungen von fettigem Aussehen nachweisen. Dieser Graphit wurde in Graphitoxyd übergeführt, welches unter dem Mikroskop leicht zu erkennen war und bei Temperatursteigerung verbrannte. Der durchsichtige Diamant kommt also auch auf anderen Planeten vor als auf der Erde, wenn nämlich das Eisen von Cañon Diablo ein Meteorit ist; er findet sich in diesem Exemplar in der Mitte der Metallmasse.

Eisen von Novy-Urej, Krasnoslobodsk, Gouvernement Penza, Russland (Fall vom 23. August 1886). — Kleines Stück von dunkler Farbe; unter dem Mikroskop konnte man einzelne bronzefarbene Zuspitzungen bemerken. Gewicht: 0,410 g.

Dieser Meteorit ist kohlehaltig, aber nicht holosiderisch. Er ist bekanntlich der erste Meteorit, in welchem Jerofeïeff und Latchinof das Vorhandensein schwarzer Diamanten entdeckt haben.

Die Einwirkung verdünnter Salzsäure vollzieht sich ziemlich langsam; man erkennt sogleich bei mikroskopischer Prüfung des Niederschlages, dass es sich um einen Meteoriten handelt, der viel Silicat enthält.

Bei der ersten Behandlung mit kochender Schwefelsäure zerfällt die Substanz, und bei der Einwirkung geschmolzenen Fluorkaliumfluorhydrats verschwindet jede Spur von Silicat. Unter dem Mikroskop erkennt man nun kleine unregelmässige, dunkel gefärbte Massen.

Nach der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure konnten wir weder unter dem Mikroskop noch durch Abbrennen eine Spur Graphitoxyd entdecken, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass die untersuchte Probe nicht einmal ein halbes Gramm wog.

Nach neuerlicher Behandlung mit Fluorhydrat und dann mit kochender Schwefelsäure, fanden wir unter dem Mikroskop einen dunkelgefärbten Rückstand vom Aussehen des schwarzen Diamanten, bestehend aus Anhäufungen kleiner körniger Massen. Alle diese schwarzen Körner verbrennen in Sauerstoff bei 1000°; ein kleines durchsichtiges Körnchen, welches allen Behandlungen

widerstanden hatte, wurde auch nach der Verbrennung intakt vorgefunden.

Wir wollen noch erwähnen, dass diese kleinen Teilchen schwarzer Diamant in Methylenjodid zu Boden sinken.

Diese Untersuchungen bestätigen diejenigen von Jerofeieff und Latchinof; das Eisen von Novy-Urej enthält schwarzen Diamant.

Technik dieser Untersuchungen. — Das Problem, die Trennung eines Gemenges der verschiedenen Varietäten von Kohlenstoff mit allen Körpern der Mineralchemie durchzuführen, erscheint beim ersten Anblick unlösbar. Man kann indes mit ziemlicher Leichtigkeit einige Zehntel Milligramme Diamant von einem Kilogramm anderer Substanz trennen, wofür wir ein Beispiel bei der Untersuchung der blauen Erde vom Cap erbracht haben.

Diamant und Graphit sind thatsächlich von solcher Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Reagentien, dass man durch wiederholte Behandlungen mit concentrierter Fluorwasserstoffsäure und kochender Salpetersäure den grössten Teil der mineralischen Substanzen entfernen kann. Alle Silicate verschwinden leicht. Auch geschmolzene oder krystallisierte Thonerde und krystallisiertes Fluoraluminium werden schliesslich angegriffen, ausgefressen und aufgelöst. Handelt es sich um solche Verbindungen, wie Titansäure, so kann man mit Vorteil erst mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak behandeln. Die Entfernung des festen Rückstandes geschieht immer durch Dekantiren.

Wenn alle anderen Substanzen ausser Diamant und Graphit zerstört oder nur mehr in Spuren vorhanden sind, so führt man den Graphit in Graphitoxyd über und behält so durch diese Trennungsmethode, die Berthelot zu verdanken ist, den Diamant als letzten Rückstand.

Berthelot hatte vorgeschlagen, aus dem Gemenge der verschiedenen Kohlenstoffarten mit Kaliumchlorat und Salpetersäure eine dicke Paste herzustellen und das ganze 5—6 Stunden hindurch

bei einer Temperatur von 60° zu erhalten. Nach 6 bis 8 maliger Wiederholung dieser Behandlung war die Überführung von Graphit in Graphitoxyd vollständig. Durch Erhitzen zur Dunkelrotglut brachte man letztere Verbindung zum Abbrennen und zerstörte die nun erhaltene Pyrographitsäure durch Salpetersäure und Kaliumchlorat.

Da unser Zweck bei dieser Arbeit nicht das Studium und die Vergleichung der verschiedenen Graphitoxyde war, so haben wir die analytische Methode von Berthelot in folgender Weise modifiziert: man beginnt damit, durch Salpetersäure oder Königswasser den ganzen amorphen Kohlenstoff zu zerstören, wäscht hierauf durch Dekantieren und trocknet; das Gemenge wird, nicht gepulvert, mit Hülfe eines Dachshaarpinsels in einen kleinen Glaskolben gebracht. Handelt es sich nur um eine kleine Menge Graphit, so fügt man ca. 2 g Kaliumchlorat hinzu, mischt das Ganze in dem Kolben gut durch und setzt 8 bis 10 ^{cc} käufliche wässerige Salpetersäure hinzu. Man hält den Kolben während eines Tages auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 60 bis 80°, wäscht hierauf mit siedendem Wasser, trocknet im Heizschrank und bringt nun dieselbe Menge Chlorat und Säure in den Kolben. Die zweite Einwirkung geht während der Nacht stets bei 60° vor sich. Diese Operationen werden fortgesetzt, bis aller Graphit in Graphitoxyd übergeführt ist.

In Folge der sorgfältigen Zerstörung alles amorphen Kohlenstoffs vor der Oxydation trat niemals Explosion ein. Durch Anwendung eines grossen Überschusses von Salpetersäure erreichten wir den Vorteil, wenn nur wenig Graphit vorhanden war, denselben in Lösung zu bringen, oder in gelatinöser Form in der Flüssigkeit zu suspendieren. In diesem Fall kann dann der Graphit durch einfaches Dekantieren entfernt werden.

Wenn aber dagegen die Menge von Graphit bedeutend ist, führt man ihn in Oxyd über, welches man dann entweder durch Abbrennen oder durch längere Behandlung mit kochender Schwefelsäure zerstören kann.

Die Geschwindigkeit der Oxydation eines bestimmten Graphites hängt ab von der Concentration der verwendeten Salpetersäure.

Bei unseren ersten Versuchen benützten wir gewöhnliche wässerige Salpetersäure und wiederholten die Behandlung des öfteren.

Später verwendeten wir eine concentrierte Salpetersäure, die durch die Zersetzung gut getrockneten Salpeters mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäuremonohydrat erhalten wurde.

Dann vollzieht sich die Einwirkung bedeutend rascher, wie schon bei der Untersuchung der Graphite erwähnt wurde.

Bei diesen ziemlich langwierigen Manipulationen vermeiden wir thunlichst, das Gefäss zu wechseln. Wenn die Zerstörung des Graphites in dem kleinen oben erwähnten Kolben ausgeführt wurde, so füllt man denselben zur Entfernung der darin enthaltenen Spuren von Diamant vollständig mit Wasser, verschliesst ihn mit dem Daumen und kehrt ihn in einer Schale mit Wasser um. In Folge ihrer Dichte sammeln sich die schweren Bestandteile schnell auf dem Boden der Schale an. Zur mikroskopischen Prüfung dieses Staubes bedient man sich eines zu einer Pipette ausgezogenen Rohres; man verschliesst das obere Ende mit dem Finger und bringt die Spitze in die Nähe der auf dem Boden der Schale befindlichen Teilchen. Beim Loslassen des Fingers treibt der Luftdruck die Stäubchen mit der Flüssigkeit aus der Schale in das Rohr; man kann sie hierauf behufs der mikroskopischen Untersuchung auf eine Glasplatte bringen. Schon an der Art, wie sie in der Flüssigkeit zu Boden sinken, kann man erkennen, ob ihre Dichte mehr oder weniger gross ist. Nach der mikroskopischen Prüfung werden die Glasplatte und das Deckgläschen mit der Spritzflasche in die Schale abgespült.

Diese mikroskopische Prüfung zeigt zunächst, dass, trotz aller Sorgfalt, diese Rückstände eine kleine Menge Glasteilchen enthalten, die von den Gefässen oder den Flüssigkeiten stammen. Wenn im Laboratorium ein Glasblasetisch vorhanden ist, so findet man immer Glasstaub in der Luft und daher auch in den Standgläsern und Schalen.

Man begegnet in diesen Rückständen ausserdem kleine Körnchen Kieselsäure mit glänzendem Bruch oder abgerundeter Oberfläche; um dies zu vermeiden, muss man das zur Zerstörung des Graphits bestimmte Kaliumchlorat sorgfältig in geschlossenen Gefässen umkrystallisieren und darf niemals die Säureflaschen schütteln oder die am Boden befindliche Flüssigkeit verwenden.

Durch diese stete Gegenwart von Glas und Kieselsäure im Rückstand wird eine schliessliche Behandlung mit kochender Fluorwasserstoffsäure erforderlich. Hiezu wird der geringe Rückstand aus der Porzellanschale mit Hülfe einer Spritzflasche in eine Platinschale gebracht. Der Überschuss von Flüssigkeit wird durch Dekantieren entfernt und auf die noch feuchten Teilchen 50 prozentige Fluorwasserstoffsäure gebracht. Diese Säure wurde in reinem Zustande im Laboratorium erhalten durch die Zersetzung von Fluorkaliumfluorhydrat in einer Platinretorte. Man erhitzt die saure Flüssigkeit bis zu einer wenig unter dem Siedepunkte liegenden Temperatur durch 2—3 Stunden, lässt erkalten und wäscht mit destilliertem Wasser durch Dekantieren.

Öfters hat der Rückstand zugenommen, und man bemerkt unter dem Mikroskope regelmässige Krystalle von Fluoriden, die in überschüssiger Säure unlöslich sind.

Dann muss man wieder mit kochender Schwefelsäure behandeln, wodurch diese Verbindungen in wenigen Stunden zerstört werden. Nach dem Erkalten verdünnt man die Säure mit Wasser und behandelt von Neuem mit Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Waschen mit Wasser hat das Volum des Rückstandes bedeutend abgenommen.

Diese verschiedenen Operationen müssen ausgeführt werden, ohne dass der leichte Rückstand je völlig trocken wird. Erst nach Beendigung derselben trocknet man die Platinschale im Heizschrank. Hernach behandelt man den Rückstand mit Methylenjodid von der Dichte 3,4, worin der Diamant leicht zu Boden sinkt.

Man muss die Teilchen mehrere Stunden hindurch mit dem Methylenjodid in Berührung lassen und von Zeit zu Zeit um-

schütteln. Diese Operation führt man in einem kleinen, mit einem Korkstopfen verschlossenen Reagensrohr aus.

Zur Trennung der verschiedenen Kohlenstoffarten verwendeten wir auch Bromoform von der Dichte 2,9.

Wenn die Kohlenstoff- und Diamantteilchen mit Chlorat behandelt worden sind, so kommt es oft vor, dass sie durch Wasser und die meisten Flüssigkeiten nicht mehr benetzt werden.

Sobald die Oberfläche dieser Stäubchen vollständig gereinigt ist, schwimmen sie in Folge einer leicht verständlichen Kapillaritätserscheinung auf Wasser und können nur mit Mühe auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Glases gebracht werden. Es ist dann von Vorteil, eine kleine Menge absoluten Alkohols auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu verstäuben.

Wir haben in Folge dieser Kapillaritätserscheinungen oft kleine Diamanten verloren.

B. — Löslichkeit des Kohlenstoffs in einigen einfachen Körpern bei gewöhnlichem Druck.

In einem vorangehenden Kapitel wurde mitgeteilt, dass bei der Darstellung von Kohlenstoff bei niedriger Temperatur von + 20° bis + 200° stets amorpher Kohlenstoff erhalten wurde.

Auf Grund dieser ersten Untersuchungen trachteten wir den Kohlenstoff von einem Lösungsmittel durch einfache Temperaturveränderung zu trennen.

Das beste Lösungsmittel für Kohlenstoff ist geschmolzenes Eisen; mit diesem befassten wir uns bei unseren ersten Versuchen.

Aber ausser diesem einfachen Körper besitzen zahlreiche Metalle dieselbe Eigenschaft. Wenn auf diesem Gebiet bisher nur wenig Thatsachen bekannt sind, so kommt dies daher, dass die Untersuchungen in zu engen Temperaturgrenzen ausgeführt wurden. Die Verwendung des elektrischen Ofens gestattete uns, die Zahl unserer Beobachtungen zu erhöhen.

Endlich liessen wir das Lösungsmittel wechseln, da wir hofften, einige Unterschiede in den Eigenschaften des so erhaltenen Kohlenstoffs zu finden.

Silber. Unsere ersten Versuche wurden mit Silber bei 1000° ausgeführt. Reines, in einer Hülle von Zuckerkohle geschmolzenes Silber löst Kohlenstoff nicht merklich auf. Die Schmelze hinterliess nach der Behandlung mit Salpetersäure einen sehr schwachen Rückstand, der unter dem Mikroskop sorgfältig untersucht wurde. Bei Verwendung eines Doulton'schen Tiegels, oder wenn unser Tiegel aus Retortenkohle Silicate enthielt, fanden wir oft Krystallhäufchen von Kieselsäure, welche Marsden beschrieben hat, und die wir zu Beginn dieser Arbeit erwähnten.

War der Kohletiegel mit Chlor behandelt worden, oder das Silber unter einer Schicht Chlornatrium geschmolzen worden, so findet man bei der mikroskopischen Prüfung kleine, stark glänzende, schwere, lichtbrechende Krystalle, welche in Salpetersäure unlöslich sind und mehrere Stunden in verdünntem Ammoniak bleiben können, ohne sichtlich gelöst zu werden. Sie wirken nicht auf polarisiertes Licht und gehören dem kubischen System an. Es sind kleine Krystalle von Chlorsilber, die mit der Zeit in Ammoniak löslich sind und von kochender Schwefelsäure sofort zersetzt werden.

Erhitzt man Silber mit Zuckerkohle bei der Temperatur des Schmiedeofens, so wird eine kleine Menge Kohlenstoff gelöst; nach der Behandlung mit Salpetersäure hinterbleibt ein Rückstand, der nach der mikroskopischen Prüfung amorphen Kohlenstoff und Graphit enthält. Findet sich in dem Tiegel oder in der Auskleidung Kieselsäure, so erhält man schon bei dieser Temperatur kleine gelbe oder durchsichtige, ziemlich starke Krystalle von Siliciumcarbid. Diese Verbindung ritzt den Rubin, widersteht allen Säuren, sogar der Fluorwasserstoffsäure, und wurde daher manchmal für Diamant gehalten; ihr Aussehen, ihre Wirkung auf polarisiertes Licht die unvollständige Verbrennung in Sauerstoff bei 700° und die Angreifbarkeit durch Alkali können leicht zur Erkennung dienen.

Zur Erreichung einer höheren Temperatur wurde unser erster

elektrischer Ofen aus ungelöschtem Kalk erfunden, der uns in anderen Richtungen soviele Dienste geleistet hat[1]).

Mit Hülfe dieses Apparates konnten wir ein Metall bis zu einer Temperatur von nahezu 3500° erhitzen. Wir bemerkten sofort, dass Silber bei seinem Siedepunkte eine kleine Menge Kohlenstoff löste, der beim Erkalten als Graphit wieder ausgeschieden wird[2]). Nach der Auflösung des Metalles durch Salpetersäure und Behandlung des Rückstandes, wie oben angegeben, erhielten wir niemals irgend einen unter dem Mikroskope sichtbaren Rückstand. Der ganze Graphit war nach Überführung in Graphitoxyd zerstört worden, und es blieb auch nicht ein Stäubchen, welches in Methylenjodid zu Boden gesunken wäre. So oft wir diesen Versuch wiederholten, erhielten wir immer dasselbe Resultat.

Eisen. - Sättigt man Eisen mit Kohlenstoff bei einer Temperatur zwischen 1100° und 3500°, so erhält man beim Erkalten verschiedene Resultate, je nach der Temperatur, bis zu welcher die Masse erhitzt worden war und nach der Schnelligkeit des Abkühlens. Erhitzt man nur bis 1100° oder 1200°, so hinterbleibt nach der Behandlung mit Säuren ein Gemenge von amorpher Kohle und Graphit in kleinen Krystallen. Bei 3500° bildet sich hauptsächlich sehr schön krystallisierter Graphit. Ist der Graphit bei hoher Temperatur gewonnen worden, so besitzt er einen derart starken Glanz, dass er das Licht ebenso reflektiert, wie der Spiegel des Mikroskopes und beim ersten Anblick durchsichtig erscheint.

Zwischen 1100° und 3000° erscheint die flüssige Eisenschmelze wie eine Lösung, die mit steigender Temperatur immer mehr Kohlenstoff auflöst. Daraus erklärt sich die Entstehung von Graphit auf dem im Hochofen stark erhitzten Roheisen, welches von

[1]) Description d'un nouveau four électrique. *Comptes rendus* t. C. XV. p. 1031. Dezember 1892 und *Annales de Chimie et de Physique* 7e série t. IV. p. 365.

[2]) Bei hoher Temperatur entsteht in diesem Metall leicht Siliciumcarbid. H. Moissan. Sur la préparation du siliciure de carbone cristallisé. *Comptes rendus* t. C. XVII. p. 425.

1700^0 bis 1100^0, bei welchem Punkte es fest wird, eine reichliche Krystallisation von Graphit aus der Masse heraus entstehen lässt. Bei unseren zahlreichen Versuchen an geschmolzenem Roheisen entweder bei der Temperatur des Schmiedeofens oder bei der des Knallgasgebläses oder endlich im elektrischen Ofen habe ich immer nur Graphite erhalten, deren Eigenschaften bereits beschrieben wurden.

Aluminium. — Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Aluminium kann im elektrischen Ofen leicht bewiesen werden; sie beginnt bei der Temperatur des Schmiedeofens.

Man kann so ein durchsichtiges Aluminiumcarbid darstellen, bestehend aus gelben Krystallen von der Formel $C_3\,Al_4$, welches langsam durch Wasser unter Bildung von reinem Methan zersetzt wird. Gleichzeitig mit diesem Carbid krystallisieren aus dem überschüssigen Aluminium oder dem geschmolzenen Carbid schöne Krystalle von Graphit, aber nichts weiter.

Beryllium. — Berylliumcarbid, welches von Lebeau im elektrischen Ofen erhalten wurde, vermag mit Leichtigkeit bei sehr hoher Temperatur Kohlenstoff zu lösen. Nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt Graphit.

Chrom. — Wir hatten Gelegenheit, im elektrischen Ofen ca. 20 kg dieses Metalles unter verschiedenen Bedingungen herzustellen. Die Chromschmelze verbindet sich mit Leichtigkeit bei hoher Temperatur mit Kohlenstoff und liefert zwei bestimmte krystallisierte Carbide von der Formel $C\,Cr_4$ und $C_2\,Cr_3$. Bei weiterer Temperaturerhöhung lösen diese Verbindungen reichlich Kohlenstoff auf, den sie dann in Form eines in kleinen, lebhaft spiegelnden Blättchen gut krystallisierten Graphits wieder abgeben.

Mangan. — Mangan löst Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens rasch auf. Da dieses Metall sehr leicht flüchtig ist, so kann man den Überschuss von Mangan in Dampfform entfernen und so gut krystallisierten Graphit erhalten. Nach der Behandlung mit Säuren und mit dem Oxydationsgemisch hinterlässt dieser Graphit gar keinen Rückstand.

Nickel. — Dieses Metall verhält sich im elektrischen Ofen

dem Kohlenstoff gegenüber wie das Eisen. Es scheint indes etwas weniger davon zu lösen.

Kobalt. — Auch Kobalt löst Kohlenstoff, den es als Graphit wieder abgibt.

Wolfram. — Stellt man aus einem Gemenge von Oxyd mit Kohle, worin letztere nicht im Überschuss ist, im elektrischen Ofen Wolfram dar, so braucht dies keinen Kohlenstoff zu enthalten und lässt sich leicht feilen. Man erhält sogleich bei der ersten Operation kohlenstofffreies Metall. Dieser Versuch wird in einem Kohletiegel ausgeführt, denn das Wolfram ist so schwer schmelzbar, dass die ganze Metallmasse ca. 1 kg schwer in Form eines Schwammes bleibt und den Tiegel nur an einigen Punkten berührt. Dieses Wolfram ist sehr rein, sogar bei Untersuchung durch Spektralanalyse.

Erhitzt man diesen Metallschwamm unter der Wirkung eines kräftigen Stromes weiter, so schmilzt er, verbindet sich dann mit dem Kohlenstoff des Tiegels und liefert ein Carbid CW_2, welches genügend Kohlenstoff löst, um denselben beim Erkalten als Graphit abzugeben.

Molybdaen. — Molybdaen löst im elektrischen Ofen mehr Kohlenstoff als Wolfram. Es schmilzt auch etwas leichter und gibt ein bestimmtes Carbid von der Formel $C\,Mo_2$. Beim Sinken der Temperatur wird die gelöste Kohle als Graphit ausgeschieden.

Uran. — Uran, welches leichter schmelzbar ist, als die beiden vorhergehenden Metalle, nähert sich in der Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff dem Eisen. Beim Erkalten entsteht eine bedeutende Menge Graphit. Man darf nicht ausser Acht lassen, dass Uran ziemlich flüchtig ist, und man bei zu lange fortgesetztem Erhitzen eine grosse Menge Metall verliert. Das Uran gibt ein bestimmtes krystallisiertes Carbid von der Formel $C_3\,Ur_2$.

Zirkonium. — Zirkonium löst ebenfalls Kohlenstoff, den es als Graphit ausscheidet, welcher aber im Metall eingeschlossen bleibt. Dies kommt von dem sehr hohen Schmelzpunkt. Sobald man den Bogen unterbricht, erstarrt der äussere Teil des Metalles und der Graphit kann deshalb nicht an die Oberfläche gelangen. Behandelt

man das Zirkoniumcarbid CZr mit Säuren, so findet man den darin enthaltenen überschüssigen Kohlenstoff nur als Graphit vor.

Vanadin. — Vanadin beträgt sich wie Zirkonium; es ist schwer schmelzbar und der gelöste Kohlenstoff krystallisiert in graphitoïden Blättchen im Innern des Carbides CV.

Thorium. — Das goldgelb gefärbte und gut krystallisierte Thoriumcarbid C_2Th vermag genügend Kohlenstoff zu lösen, um beim Erkalten Graphitkrystalle auszuscheiden. Es lieferte keine andere Varietät von Kohlenstoff.

Alkalische Erden. — Die Carbide der alkalischen Erden C_2Ca, C_2Ba und C_2Sr lösen im flüssigen Zustand im elektrischen Ofen Kohlenstoff auf, den sie als Graphit wieder abgeben.

Ebenso die Carbide von Cerium C_2Ce, von Lanthan C_2La und Yttrium C_2Y.

Titan. — Im elektrischen Ofen geschmolzenes, kohlenstoffhaltiges Titan ist ein teigiger Körper, welcher leicht an den Wänden des Tiegels hinautkriecht und nicht die sehr bedeutende Beweglichkeit des geschmolzenen Molybdaens, Wolframs oder Eisens besitzt; es liefert ein bestimmtes Carbid CTi. Dieses kann bei ziemlicher Temperatursteigerung Kohlenstoff lösen, welcher dann als Graphit entweder an der Oberfläche oder im Innern des Titans abgeschieden wird.

Platin. — Im Moment, wo das Platin im elektrischen Ofen zu sieden beginnt, löst es Kohlenstoff, welchen es vor seinem Erstarrungspunkte als Graphit ausscheidet. Man erhält so deutliche, gut ausgebildete Krystalle. Dieser Graphit quillt auf, wie früher angegeben wurde.

Iridium, Palladium und Rhodium geben dasselbe Resultat.

Silicium. — Wir stellten nach dem Verfahren von Deville so reines, krystallisiertes Silicium als möglich dar und schmolzen es bei der Temperatur des Schmiedeofens in haselnussgrosse Kügelchen. Zum Gelingen dieser Operation muss man die Einwirkung von Stickstoff sorgfältig ausschliessen und den Tiegel mit einer Hülle von Titansäure und Kohle umgeben. Man kann dem Silicium ein kleines Stück Natrium zusetzen, welches den Schmelz-

punkt herabdrückt und leichter grosse Schmelztropfen entstehen lässt. Die zu schmelzenden Siliciumkrystalle waren auf dem Boden eines kleinen Tiegels aus Retortenkohle aufgeschichtet und mit gepulverter Zuckerkohle bedeckt. Sobald die erste Schmelze beendet war, wurde der Klumpen von neuem inmitten einer Hülle aus Zuckerkohle entweder in einem Gebläseofen oder im Schmiedeofen erhitzt.

Nach dem Erkalten zerschlägt man die Kügelchen und findet in ihrem Inneren Graphit und kleine, mit glänzenden Krystallen gefüllte Hohlräume. Diese Krystalle können durch Auflösen der Siliciumschmelze in einem Gemisch von wässeriger Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure isoliert werden. Sie erreichen oft eine Länge von mehreren Millimetern und besitzen eine Dichte von 3,12. Man erhält so das Siliciumcarbid C Si, welches zum ersten Male in amorphem Zustande von Schützenberger dargestellt worden war.

Bei Wiederholung dieses Versuches im elektrischen Ofen war die Ausbeute an Siliciumcarbid viel grösser; es ist aber mit keiner anderen Varietät von Kohlenstoff vermengt.

Bei allen vorangehenden Untersuchungen wurde der geschmolzene, einfache Körper, welcher Kohlenstoff gelöst hatte, der Einwirkung einer Säure oder eines Gemenges entsprechender Säuren unterworfen, und der Rückstand nach dem Verfahren behandelt, welches in dem Kapitel: *Technik dieser Untersuchungen* beschrieben wurde.

Der Graphit wurde in Graphitoxyd übergeführt, dieses dann zerstört und die Behandlung lange genug fortgesetzt, um allen Korund, welcher oft in diesen Schmelzen vorhanden ist, ganz in Lösung zu bringen.

Nach der vollkommenen Durchführung dieser Behandlung blieb absolut nichts auf dem Gesichtsfelde des Mikroskopes zurück. Niemals erhielten wir schwarze oder durchsichtige, unangreifbare Teilchen, die in Methylenjodid zu Boden gesunken wären und für Diamanten angesehen werden konnten.

Aus diesen Versuchen lässt sich folgender Schluss ziehen: Bei gewöhnlichem Drucke vermögen eine grosse Anzahl einfacher Körper und Carbide bei genügender Temperaturerhöhung Kohlenstoff lösen und denselben hierauf durch einfache Temperaturerniedrigung wieder abzugeben. Dieser freiwerdende Kohlenstoff ist immer Graphit.

C. — Einwirkung hoher Temperaturen auf Diamant und verschiedene Varietäten von Kohlenstoff.

Nachdem wir die stete Bildung von Graphit in den schwer schmelzbaren Metallen festgestellt hatten, erschien es uns, bevor wir weiter gingen, angezeigt, die Einwirkung einer sehr hohen Temperatur auf die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs zu untersuchen.

Diamant. — In einer Arbeit, veröffentlicht in den *Annales de Chimie et de Physique* (3e série t. XX.) im Jahre 1847, teilt Jacquelin mit, dass Diamant beim Erhitzen in der Mitte eines elektrischen Bogens in Graphit übergeführt wird. Man kann diesen Versuch leicht durch folgende Anordnung für eine Vorlesung sichtbar machen:

Mittelst eines ziemlich intensiven elektrischen Lichtbündels projiziert man das Bild zweier zylindrischer vertikaler Kohlen, zwischen welchen man einen Bogen von geringer Intensität überspringen lassen kann, auf einen Schirm. Auf der einen leicht ausgehöhlten Kohle befindet sich ein roher oder geschliffener Diamant von 100—200 mg, dessen Bild unter diesen Umständen mit grosser Deutlichkeit projiziert wird. Man nähert hierauf die Kohlen einander langsam, so dass der Bogen seitwärts überspringt und der Diamant allmählich erhitzt wird, da er sonst gleich von Anfang an zerspringen würde. Sobald die Temperatur hoch genug ist, beginnt der Diamant zu glühen, und man sieht, wie er bald, ohne zu schmelzen, aufquillt und sich mit schwarzen Massen bedeckt, welche ganz aus Graphit bestehen. Bei der Prüfung nach Been-

digung des Versuches erscheint der Graphit in Gestalt getrennter hexagonaler Blättchen, die durch Einwirkung des Gemenges von Kaliumchlorat und Salpetersäure leicht in Graphitoxyd übergeführt werden können.

Man kann diesen Versuch anders ausführen, indem man in die Mitte des früher beschriebenen elektrischen Ofens den Diamant in einem kleinen Tiegel eingeschlossen bringt. Ich stellte den Versuch mit einem Bogen von 70 Volts und 300 Ampères an; der Krystall zerfällt zuerst nach den Spaltflächen in kleine Teilchen. Bei fortwährend steigender Temperatur quillt jede solche kleine Masse reichlich auf und die Überführung in Graphit wird vollständig. Die unregelmässigen oder hexagonalen Blättchen fallen leicht auseinander und geben bei der Oxydation ein schön gelb gefärbtes Graphitoxyd.

Die bei der Temperatur des Bogens, wenn derselbe auch nicht sehr kräftig ist[1]), beständige Form des Kohlenstoffs ist also der Graphit.

Bei zahlreichen Versuchen hatte ich Gelegenheit, rohe oder geschliffene Diamanten, umgeben von einer Kohlenmuffe, bis zu einer Temperatur von nahe 2000° mit dem Sauerstoffgebläse zu erhitzen. Unter diesen Umständen bedeckte sich der Diamant manchmal mit einer schwarzen anhaftenden Schicht, welche langsam in dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure verschwindet; Graphit aber habe ich nie erhalten.

Ich will auch daran erinnern, dass ich bei der Verbrennung der Cap-Diamanten, um die Asche davon zu gewinnen und zu analysieren, immer beobachtet hatte, dass der Diamant sich mit einem schwarzen Beschlag bedeckte, wie Lavoisier seiner Zeit bemerkt und Berthelot es seither bestätigt hatte.

Zuckerkohle. — Zuckerkohle wird beim Erhitzen in einem ge-

[1]) Wir konnten ohne Mühe einen Diamant in Graphit überführen in einem Kohletiegel, welcher das Ende der positiven Elektrode eines Bogens von 30 Volts und 40 Ampères bildete. Dieser Bogen wurde mit einer durch einen Gasmotor von vier Pferdekräften betriebenen Dynamomaschine erhalten.

schlossenen Tiegel im elektrischen Ofen vollständig in Graphit übergeführt und liefert keine andere Varietät von Kohlenstoff. Das Äussere der Kohle bleibt dasselbe; wir konnten unter dem Mikroskope keine Krystallisation erkennen.

Holzkohle. — Auch Holzkohle geht beim Erhitzen unter denselben Bedingungen in Graphit ohne jede Spur von Krystallisation über. Unter dem Mikroskop kann man noch die Gestalt der Holzfasern erkennen. Das Detail dieser Versuche haben wir bei unseren Arbeiten über Graphit mitgeteilt.

Retortenkohle. — Die Überführung des Kohlenstoffs der Elektroden des elektrischen Bogens in Graphit war zuerst von Fizeau und Foucault beobachtet worden: *Recherches sur l'intensité de la lumière émise par le charbon dans l'expérience de Davy* (*Untersuchungen über die Stärke des von der Kohle bei dem Davy'schen Versuche ausgestrahlten Lichtes*) [1]).

Despretz hatte bei seinen Versuchen über die Herstellung künstlicher Diamanten, deren wir eingangs dieser Arbeit erwähnten, bemerkt, dass seine Elektroden und seine kleinen Tiegel einen Strich auf Papier hinterliessen und das Aussehen von Graphit angenommen hatten. Berthelot wies nach, dass die Tiegel von Despretz, welche in der Sorbonne geblieben waren, in der That in Graphit übergeführt waren, indem er die Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure durchführte.

Bei unseren zahlreichen, im elektrischen Ofen angestellten Versuchen hatten wir oft Gelegenheit, uns von der Richtigkeit dieser Beobachtung zu überzeugen.

Kienruss. — Sorgfältig getrockneter Kienruss wurde in einen kleinen Kohletiegel gefüllt und zehn Minuten lang mit einem Strome von 1000 Ampères und 70 Volts im elektrischen Ofen erhitzt. Nach Beendigung dieser Operation ist die Dichte des Kohlenstoffes gleich 2,12 geworden. Er wird durch Salpetersäure nicht angegriffen und geht durch Behandlung mit dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure in Graphitoxyd über. Nach der Verbrennung

[1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série t. II. p. 371; 1844.

des Graphitoxydes und der Einwirkung des Oxydationsgemisches und dann von Fluorwasserstoffsäure hinterbleibt gar kein Rückstand.

Jede Varietät des Kohlenstoffs wird also durch genügende Steigerung der Temperatur in Graphit übergeführt. Dieser Graphit kann, wie früher gezeigt, mehr oder weniger stabil, amorph oder krystallisiert sein; durch das Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure kann er immer in Graphitoxyd verwandelt werden.

Diese Untersuchungen wurden bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens, also bei sehr hoher Temperatur, ausgeführt, Gewisse Verbindungen, besonders jodhaltige Körper können diese Überführung von Kohlenstoff in Graphit bei niedrigerer Temperatur bewirken, wie Berthelot nachgewiesen hat. Das sind aber Reaktionen, die der Einwirkung des Jods auf gewöhnlichen Phosphor an die Seite zu stellen sind, welche eine Polymerisation etwas früher eintreten lassen, ohne den allgemeinen Charakter der Er scheinung zu modifizieren.

Aus allen diesen Untersuchungen können wir den Schluss ziehen, dass der Graphit diejenige Varietät des Kohlenstoffes ist, die bei hoher Temperatur und gewöhnlichem Druck beständig ist.

Untersuchung des Kohlenstoffdampfes. — Bevor wir weitergingen, erschien es uns unerlässlich, erst das Verhalten des Dampfes von stark erhitztem Graphit zu untersuchen.

Bisher war die Bildung von dampfförmigem Kohlenstoff nur im elektrischen Bogen entweder durch Spektralanalyse, oder bei der schönen Acetylen-Synthese von Berthelot beobachtet worden.

Das Bestehen dieser Verdampfung ausserhalb des elektrischen Bogens kann auf folgende Weise bewiesen werden: Bringt man ein Kohlerohr von einem inneren Durchmesser von ca. 2 ^{cm} in die Mitte eines elektrischen Ofens aus ungelöschtem Kalk, der durch einen kräftigen Bogen von 2000 Ampères und 80 Volts erhitzt wird, so sieht man, wie das Innere des Rohres sich rasch mit einem sehr leichten schwarzen Gewebe füllt, welches durch die Kondensation des Kohlenstoffdampfes entstanden ist.

Man kann diesen Kohlenstoffdampf auch sichtbar machen, indem man in ein Schiffchen in der Mitte des stark erhitzten Kohlerohres krystallisiertes Silicium bringt. Man sieht dann das Silicium schmelzen; es beginnt zu sieden und der Dampf trifft beim Entstehen auf den Kohlenstoffdampf, der infolge der mächtigen Wärmewirkung des Bogens von dem oberen Teil des Rohres kommt. Zwischen dem Schiffchen und dem Rohr entsteht ein Netz von feinen Nadeln von Siliciumcarbid. Diese krystallisierte und durchsichtige Verbindung wird durch direkte Vereinigung der beiden Dämpfe gebildet.

Bei einer sehr hohen in unserem elektrischen Ofen erzeugten Temperatur kann man also auch ausserhalb des Lichtbogens Kohlenstoff verflüchtigen.

Wir erachteten es von Interesse, zu untersuchen, wie dieser Dampf entstände. Gewöhnlich geht ein Körper vom festen in flüssigen Zustand über und nimmt hierauf nach genügender Temperaturerhöhung den gasförmigen Zustand an. Ist nun beim Kohlenstoff dasselbe der Fall, oder macht er eine Ausnahme von der gemeinen Regel? Folgende Versuche sollen die Frage entscheiden.

In das Innere unseres elektrischen Ofens, der durch einen Bogen von 1200 Ampères und 80 Volts erhitzt wurde, brachten wir einen kleinen Tigel aus sehr reiner Kohle, in welchem ein massiver Deckel tief und unter leichter Reibung einzufügen war. Dieser kleine Tiegel befand sich auf einer Kohlenplatte, die auf einem Lager von gepresster Magnesia ruhte. Das Erhitzen dauerte 10 Minuten, und die Hitze war genügend stark, um mehrere hundert Gramm Kalk und Magnesia zu verflüchtigen.

Nach dem Erkalten haftete der Deckel, welcher nicht berührt worden war, nicht an dem Tiegel; die ganze Masse war in Graphit verwandelt, aber die beiden Oberflächen waren nicht geschmolzen.

Bringt man ein Kohleschiffchen in ein Rohr aus gleicher Substanz und erhitzt man das Rohr von oben oder von unten mit einem oder mehreren kräftigen Lichtbogen, so gelingt es doch nicht, das Schiffchen an das Rohr anzuschweissen.

Bei der Wirkung eines Bogens von 1000 Ampères und 80 bis 90 Volts in unserem elektrischen Ofen für Rohre geschieht es häufig, dass der obere Teil des Rohres, welcher der Hitze des Bogens mehr ausgesetzt ist, durchlöchert wird, ohne dass die Ränder der Mündung nach dem Erkalten eine Spur von stattgefundenem Schmelzen zeigen[1]).

In einem geschlossenen Kohletiegel erhitzten wir Zuckerkohle mit einem Bogen von 1000 Ampères und 70 Volts. Die Zuckerkohle behielt ihre Gestalt bei und zeigte noch die Oeffnungen, durch welche die Kohlenwasserstoffe bei ihrer Darstellung entwichen waren. Sie ist vollständig in Graphit übergeführt; untersucht man aber die pulverförmige Masse unter dem Mikroskop mit schwacher Vergrösserung, so bemerkt man keine Spur einer Schweissung.

Erhitzt man unter gleichen Bedingungen Graphit oder Holzkohle oder im Chlorstrom gereinigte Retortenkohle, so findet man nach Beendigung des Versuches nur Graphit, der die Gestalt der betreffenden Kohlenstoffvarietät beibehalten hat, und man bemerkt keine Spur eines Schmelzens oder Verschweissens.

Bei der Untersuchung der zu diesen Experimenten verwendeten, aus möglichst reinem Kohlenstoff hergestellten Elektroden zeigt es sich, dass die Spitzen abgerundet und ganz in Graphit übergeführt sind, aber keine Spur geschmolzener Substanz aufweisen. Mit einem Strome von 2200 Ampères und 70 Volts erstreckt sich die Umwandlung bei Elektroden mit $0{,}05^{m}$ Durchmesser auf eine Länge von 15^{cm}.

[1]) Dank dem Entgegenkommen des Direktors der Edison-Gesellschaft, Herrn Meyer waren wir in der Lage, die neuen Versuche über die Verflüchtigung des Kohlenstoffs im Sommer 1894 mit Hülfe einer Maschine von 300 Pferdekräften fortzuführen.

Wir erhielten im elektrischen Ofen einen Bogen von ca. 2200 Ampères und 70 bis 80 Volts, was thatsächlichen 200 Pferdestärken entspricht. Unter diesen Umständen entsteht eine gewaltige Hitze, und die von dem Bogen am weitesten entfernten Partien der Höhlung des Ofens befinden sich gerade bei der Temperatur der Verflüchtigung des ungelöschten Kalks. Die Höhlung des Ofens vergrössert sich auch fortwährend, je länger das Experiment fortgesetzt wird.

Der Graphit von den Enden der Elektroden gab bei der Analyse folgende Resultate:

Kohlenstoff	99,63
Wasserstoff	0,03
Asche	0,39

Vor dem Versuche betrug die Aschenmenge dieser Kohle fast ein Prozent; da aber alle mineralischen Substanzen leichter flüchtig sind als Kohlenstoff, so wurde die Elektrode durch die Verflüchtigung derselben allmählich gereinigt.

Man kann sogar das Ende der positiven Elektrode mit einem Kohlezylinder versehen, der unter leichter Reibung aufgesetzt wird; nach Beendigung des Versuches hat dieser Zylinder, der der sich im heissesten Teile des Bogens befindet, zwar seine Form verloren, ist aber nicht an die Elektrode angeschweisst.

Wir müssen darauf aufmerksam machen, dass dies nicht mehr der Fall ist, wenn die verwendete Kohle als Verunreinigungen Metalloxyde, Kieselsäure oder Borsäure enthält.

Wie bereits erwähnt, liefert in diesem Fall die Borsäure ein bestimmtes krystallisiertes Borocarbid B_6C, welches sich mit überschüssiger Kohle verbinden und Körper von geschmolzenem Aussehen und mehr oder weniger abgerundeter Form bilden kann, Tröpfchen von oft sehr grosser Härte, die nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen. Ebenso verursachen sehr geringe Mengen metallischer Verunreinigungen die Bildung geschmolzener oder krystallisierter Carbide, von welchen ich mehrere beschrieben habe. Man muss daher bei diesen Versuchen notwendigerweise nur möglichst reinen Kohlenstoff verwenden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass Kohlenstoff vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht, ohne erst flüssig zu werden.

Es erübrigt noch die Untersuchung der durch Kondensation des Dampfes entstehenden Kohlenstoffvarietät.

Der Kohlenstoffdampf wurde nach drei verschiedenen Verfahren aufgefangen:

1. *Durch Destillation.* — Kohlenstoffdampf gab bei der Kondensation in einem Kohlerohr, wie weiter oben angegeben, einen schwarzen, ganz aus Graphit bestehenden Beschlag.

2. *Durch Kondensation auf einem kalten Körper.* — Wenn wir ein Kupferrohr, welches von kaltem Wasser durchflossen wurde[1]), in unseren elektrischen Ofen brachten, so fanden wir an seiner Oberfläche einen schwarzen Überzug, welcher zur Entfernung von ungelöschtem Kalk und von Calciumcarbid mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt wurde. Dieser Beschlag enthält kleine Teilchen Kieselsäure und andere Verunreinigungen, besteht aber hauptsächlich aus einem unfühlbaren Pulver, welches auf Wasser schwimmt, unter dem Mikroskope graue Farbe zeigt und alle Merkmale des amorphen Graphits besitzt[2]).

3. *Durch Kondensation auf einer warmen Wandung.* — Benützt man einen Ofen aus ungelöschtem Kalk, um die Anwesenheit von Kohlensäure zu vermeiden, die mit dem dampfförmigen Kohlenstoff Kohlenoxyd bildet, so erhält man besonders am negativen Pole schwammförmige Gebilde aus Kohlenstoff, die von dessen Verflüchtigung im Bogen selbst herstammen.

Ist der elektrische Ofen aus ungelöschtem Kalk 15 bis 20 Minuten im Betrieb, so geschieht es oft, dass man auf beiden Polen schwammförmige Kohlenstoffgebilde vorfindet. Bei einzelnen Versuchen, wo ein kalter, indifferenter Gasstrom durch den Ofen hindurchging, fanden wir Fäden aus Kohlenstoff, welche beide Pole verbanden, und deren Bildung man sofort an dem rapiden Abfall der Spannung merkte. Dieser Kohlenstoff, dessen Oberfläche mehr oder weniger abgerundet ist, zeigt unter dem Mikroskop ebenfalls kein Anzeichen eines stattgefundenen Schmelzens. Soine Dichte ist 2,10.

[1]) H. Moissan. *Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique. Comptes rendus.* t. CXVI. p. 1429. 12. Juni 1893.

[2]) Würde man die an dem unteren Teil des Kupferrohres, welcher sich auf der Seite des Bogens befindet, kondensierte Masse untersuchen, so fände man kleine Graphitkrystalle, die von flüssigen Tröpfchen von Calciumcarbid stammen, welche bei lange dauernden Versuchen nach allen Seiten umhergeschleudert werden.

Die Analyse ergab

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	99,61	99,84	99,90
Wasserstoff	0,018	0,03	0,031
Asche	0,023	0,018	0,017

Es ist also reiner, durch Destillation erhaltener Kohlenstoff.

Er besitzt alle Eigenschaften des Graphits und kann in Sauerstoff nur bei sehr hoher Temperatur verbrannt werden, und zwar nur in einem Porzellanrohre.

Deslandres untersuchte das Spektrum dieses Kohlenstoffs und fand, dass es weniger Linien enthält als die entsprechenden Spektren, die von Liveing und Dewar, Hartley und Adeney, Eder und Valenta veröffentlicht worden waren.[1])

Kurz, bei jeder Kondensation von dampfförmigem Kohlenstoff wurde immer Graphit erhalten.

Nach Beendigung dieser verschiedenen Versuche dachten wir daran, sie mit Hülfe eines sehr kleinen einfachen Apparates, einer Glühlampe zu kontrolieren. Jedermann kennt heute die Konstruktion einer Glühlampe. Ein Kohlefaden ist mit Hülfe elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfers mit den Enden zweier Platindrähte verbunden und in eine Glasbirne eingeschlossen, welche mittelst der Quecksilberpumpe evacuiert wird. Nach einer Brenndauer von 500 bis 900 Stunden sieht man auf dem Glase die Bildung eines leichten Schleiers. Dieser Niederschlag vermehrt sich und macht die Lampe bald unbrauchbar. Manchmal verbrennt der Faden unter der Einwirkung eines zu starken Stromes an einer Stelle und giebt plötzlich auf einmal denselben Niederschlag, der sich gleichmässig auf der inneren Fläche der Birne ausbreitet.

Eine Spur Kieselsäure oder eines Kalksalzes, die zufällig auf den Kohlefaden gelangt ist, kann die Bildung eines Siliciumcarbids, oder eines schmelzbaren oder flüchtigen Calciumcarbids bewirken,

[1]) Deslandres, Etude spectrale des charbons du four électrique, *Comptes rendus*, t. CXX. p. 125, 10. Juni 1895.

welches eine Verringerung des Durchmessers des Fadens verursacht. Hierdurch wird der Widerstand vergrössert und der Strom bewirkt eine höhere Temperatur; dann verflüchtigt sich der Kohlenstoff und der Faden reisst alsbald.

Sammelt man den schwarzen Niederschlag aus dem Innern der Birne in einem mit Wasser gefüllten Gefässe und prüft denselben unter dem Mikroskope, so bemerkt man sehr kleine charakteristische Krystalle von Siliciumcarbid, aufeinandergeschichtete Krystalle, wie die von Marsden in geschmolzenem Silber erhaltenen, und besonders kleine mehr oder weniger zusammenhängende Massen von schwarzer Farbe. Diese letzteren zeigten auch bei starker Vergrösserung keine Spur von Krystallisation. Gleichzeitig schwimmt auch auf der Flüssigkeit ein dünnes Häutchen, welches unter dem Mikroskop braun gefärbt erscheint. Der Inhalt einer Lampe wurde mit dem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt, ohne dass die schwarze Substanz alsbald zerstört wurde. Man erhielt das Gemenge 12 Stunden lang bei 60°; nach dem Waschen und Dekantieren zeigte der erhaltene leichte Rückstand bei der mikroskopischen Untersuchung sehr deutliche Krystalle und kleine Teilchen von Graphitoxyd. Man entfernte hierauf das kleine Deckgläschen, verdampfte die Flüssigkeit und erhitzte den Rückstand auf derselben Glasplatte zur Dunkelrotglut.

Eine neue mikroskopische Prüfung liess erkennen, dass alle Krystalle und gelben oder grünlichen Teilchen verbrannt waren und einem schwarzen flockigen Niederschlag von viel grösserem Volumen Platz gemacht hatten. Dieser Rückstand verschwand seinerseits durch Verbrennung an der Luft bei Dunkelrotglut. Aus diesem Versuch können wir den Schluss ziehen, dass der in den Glühlampen entstehende Schleier hauptsächlich aus Graphit besteht. [1])

Untersucht man andererseits unter dem Mikroskope die Enden

[1]) Das kleine auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Häutchen bestand auch aus Graphit, welcher nach dem Abbrennen ein leicht verbrennliches Pyrographitoxyd lieferte.

des zerbrochenen Fadens einer Glühlampe, so bemerkt man, dass die Spitzen des Fadens keine geschmolzenen Teilchen zeigen und mit kleinen Graphitkrystallen dicht besetzt sind.[1])

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass im Vacuum wie bei gewöhnlichem Druck, der Kohlenstoff vom festen zum gasförmigen Zustand übergeht, ohne den flüssigen Zustand anzunehmen. Hierin kann er also dem Arsen an die Seite gestellt werden.

Wenn der gasförmige Kohlenstoff wieder in den festen Zustand zurückkehrt, entsteht immer Graphit.

D. — Versuche unter Druck.

Die vorangehenden Untersuchungen über die Verdampfung des Kohlenstoffes, die Forschungen über die Einwirkung hoher Temperaturen auf die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes sowie die stete Bildung von Graphit in geschmolzenen Metallen brachten uns dazu, unsere Forschungen in eine neue Bahn zu lenken.

Zahlreiche geologische Studien an den Fundorten von krystallisiertem Kohlenstoff scheinen unzweifelhaft zu beweisen, dass der Diamant kein Gangmineral ist.[2])

Kein Krystall kommt auf einem Gestein vor, welches ihm direkt als Stütze gedient hätte. Bald findet man die Diamanten im Schwemmsande, bald in Geschieben von geringer Härte, bald in Serpentingestein. Ausserdem traf man in den Gruben am Cap niemals zwei Teile eines zerbrochenen Stückes nebeneinander gelagert. Die in diesen Gruben enthaltene Masse war von unten nach oben in nebeneinanderlaufenden Strömen befördert worden.

[1]) Der Graphit, welcher den Faden bildet, ist schwerer in Graphitoxyd überzuführen, als der Beschlag aus dem Innern der Lampe.

[2]) Zahlreiche Arbeiten behandeln diese Fragen, besonders will ich hier an die wichtige Arbeit von Boutan erinnern, betitelt „*Der Diamant*“, erschienen in der *Encyclopédie chimique* von Frémy.

Der Diamant war in dem Serpentingestein am Cap von vornherein vorhanden; sonst müsste angenommen werden, dass auch die 80 Mineralarten, die in diesem Gestein gefunden wurden, unter gleichen Bedingungen entstanden wären. Ist die Bildung von Calcit, von Zeoliten, von Topas und Granat, von Zirkon und von Titaneisen in derselben Substanz und unter gleichen Bedingungen wahrscheinlich?

Der Diamant muss also aus den tiefen Schichten des Erdballes stammen, dort muss er entstanden sein und daher hat der Druck im Augenblicke seiner Entstehung eine Rolle gespielt.

Unserer Ansicht nach sind Beweise für den wichtigen Einfluss des Druckes bei dieser Entstehung des Diamant reichlich vorhanden. Die Tiefe der Gruben, die heute 500 m überschreitet, ist ein bedeutender Stützpunkt dieser Theorie.

Moule hat das Vorkommen von Granit in den senkrechten Schächten am Cap nachgswiesen. Da nun Granit nach der Ansicht aller Geologen unter Druck entstanden sein muss, so müsste er wie der Diamant aus tieferen Schichten stammen.

Gewisse Diamanten zeigen Streifen, die nach Daubrée nur durch Reibung der Diamanten aneinander bei der Wanderung von der Tiefe in die Oberflächenschichten entstanden sein können.

Es pflegt vorzukommen, dass Diamanten aus der blauen Erde vom Cap nach einiger Zeit sich spalten oder zerspringen. Könnte man nicht diese Erscheinung als Kennzeichen eines unhaltbaren physikalischen Zustandes auffassen, verursacht durch ausserordentlich starken Druck im Augenblick der Entstehung des Diamanten?

Keiner von allen Diamanten, die je gefunden wurden, zeigte deutlich einen Verbindungspunkt mit irgendwelchem Gestein. Einzelne Krystalle sind vollkommen regelmässig ausgebildet. Es scheint also, das der Diamant inmitten einer flüssigen oder teigigen Masse entstanden ist, und es tauchte die Frage auf, welches das Lösungsmittel gewesen sein kann.

Nach den bekannten Eigenschaften des Kohlenstoffes und nach den in diesem Werke niedergelegten Erfahrungen wird

Kohlenstoff besonders von den Metallen mit Leichtigkeit gelöst, unter anderen am besten von Eisen. Erinnert man sich jetzt daran, dass die blaue Erde vom Cap, wie ich festgestellt habe, vollständig krystallisierten Graphit enthält, dass gut krystallisierter Graphit mit grösster Leichtigkeit in einem geschmolzenen Metall, nicht aber durch Verflüchtigung entsteht, so gelangt man dazu, anzunehmen, dass der Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen unter Druck krystallisiere.

Auch die Untersuchung der Diamantenasche, welche stets Eisen enthält, führte uns zu derselben Annahme. Man könnte einwenden, dass dieses Metall in der ganzen Natur verbreitet ist; die Mengen aber, welche man in gewissen Arten Bord und in manchen schwarzen Diamanten vorfindet, scheinen uns zu bedeutend, um von einer Verbreitung wie die des Mangan oder der Borsäure herzurühren.

In dieser Hinsicht ist es von ziemlichem Interesse, darauf hinzuweisen, dass unter allen Mineralien, die in einem Cubikmeter blauer Erde vorkommen, Titaneisen bei weitem überwiegt, wie Stanislaus Meunier ermittelt hat.

Einen letzten Beweis liefert uns noch das Eisen von Cañon Diablo, in welchem wir mitten in einer Metallmasse, umgeben von amorphem Kohlenstoff in deutlich zusammengepressten Streifen, zwei kleine durchsichtige Diamanten mit runzeliger narbiger Oberfläche fanden. Hier scheint die Natur bei der That ertappt worden zu sein. Dieser Kohlenstoff muss unter Einwirkung eines starken Druckes krystallisiert haben; das Eisen befand sich in flüssigem Zustande und infolge einer plötzlichen durch irgend eine Ursache bewirkten Abkühlung, trat eine heftige Zusammenziehung der Masse ein und der Kohlenstoff änderte seine Dichte von 2 zu 3,5; er ging in Diamant über.

Dieses waren die richtigen oder auch unrichtigen Anschauungen, welche mich bewogen, meinen Untersuchungen über den Diamant eine neue Richtung zu geben und den Druck mitwirken zu lassen. Ob diese Theorie den Forschungen meiner Nachfolger Stand halten wird, weiss ich nicht; ihr verdanke ich jedoch die

Erfahrungen, die ich beschreiben werde und die Gewinnung von künstlichen Diamanten in mikroskopisch kleinen Krystallen.

Einzelheiten der Versuche. — Zur Ausführung dieser Versuches mache ich mir den Druck zu Nutze, welcher durch die Volumvergrösserung einer Masse geschmolzenen Eisens im Momente des Ueberganges vom flüssigen in den festen Zustand hervorgebracht wird. Bekanntlich hat festes Roheisen eine geringere Dichte als flüssiges, und es ist in der Praxis eine bekannte Erscheinung, dass die Gusszapfen auf einem Bade derselben flüssigen Schmelze obenauf schwimmen.

Wie beim Wasser, findet auch beim Gusseisen im Moment des Erstarrens eine Volumvergrösserung statt.

Wir begannen also diese Untersuchungen damit, dass wir eine kleine Menge Eisen in einem Kohletiegel über dem Sauerstoffgebläse erhitzten und dann das Ganze in kaltes Wasser tauchten.

Da wir zuerst nur zweifelhafte Resultate erhielten, so erachteten wir es für unerlässlich, Eisen mit Kohlenstoff bei höherer Temperatur zu sättigen. Hierzu verwendeten wir den elektrischen Ofen. Bei der mittelst dieses Apparates erreichbaren hohen Temperatur löst das Eisen eine grosse Menge Kohlenstoff, welcher beim Erstarren des geschmolzenen Eisens als Graphit wieder ausgeschieden wird.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 200 g weiches schwedisches Eisen, in Cylindern von 1—2 ^{cm} Länge und ca. 1 ^{cm} Durchmesser, wurden in einen Kohletiegel gebracht und vollständig mit Zuckerkohle bedeckt. Da wir zu Anfang dieses Werkes die Einrichtung des elektrischen Ofens beschrieben haben, brauchen wir jetzt nicht mehr darauf zurückzukommen.

Man erhitzt während 3 bis 6 Minuten mit einem Strom von 60 Volts und 350 Ampères. Hierauf hebt man den Deckel des Ofens ab, umwickelt die Hand mit einem Tuch, fasst den Rand des Tiegels mit einer Eisenzange und taucht ihn plötzlich in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss. Der Tiegel und das darin

befindliche Metall bleiben noch einige Minuten rotglühend unter Entwicklung von Gasblasen, die an der Oberfläche der Flüssigkeit ohne Feuererscheinung zerplatzen. Die Temperatur sinkt, der Tiegel erkaltet, jede Lichterscheinung verschwindet; der Versuch ist beendet. (Fig. 24.)

Das erste Mal führten wir diesen Versuch nicht ohne gewisse Besorgnis aus; ich hatte mich gefragt, ob nicht beim Eintauchen



Fig. 24.

eines mit flüssigen Eisen gefüllten, auf 3000° erhitzten Tiegels in Wasser eine Explosion eintreten würde. Der Versuch verläuft aber in Wirklichkeit dank dem Wärmeausgleich gefahrlos. Wir konnten 250 bis 300 solche plötzlich abgekühlte Eisenklumpen darstellen, ohne dass sich jemals ein Unfall ereignet hätte. Bei anderen Metallen, besonders bei Wismut, war dies nicht immer der Fall.

Hierauf wird der Metallklumpen so lange mit kochender Salzsäure behandelt, bis diese keine Eisenreaktion mehr gibt. Es bleiben dann drei Arten Kohle zurück; eine kleine Menge Graphit, wenn die Abkühlung sehr plötzlich vor sich gegangen war; eine braun gefärbte Kohle, in sehr dünnen verdrehten Fasern, wie nach Einwirkung eines starken Druckes (dieselbe Varietät fanden wir in verschiedenen Proben des Eisens von Cañon Diablo); endlich eine sehr kleine Menge eines Kohlenstoffes von ziemlich grosser Dichte, um dessen Isolierung es sich nun handelt.

Man behandelt wiederholt mit Königswasser, hierauf abwechselnd mit kochender Schwefelsäure und mit Fluorwasserstoffsäure. Dann bringt man den Rückstand in Schwefelsäure, die man auf 200° erhitzt, und in welche man, in kleinen Partien, gepulverten Salpeter einträgt. Aller amorpher Kohlenstoff wird zerstört. Der Teil von der grössten Dichte enthält, wie sich unter dem Mikroskope zeigt, nur mehr sehr wenig Graphit und verschiedene Arten Kohlenstoff. Man behandelt sechs oder acht mal mit Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure, die wir selbst, möglichst wasserfrei, dargestellt hatten. Nach einer letzten Einwirkung von kochender Fluorwasserstoffsäure und nach Dekantieren mit kochender Schwefelsäure, um die gebildeten Fluoride zu zerstören, wäscht man, trocknet den Rückstand und trennt einige Teilchen von höherer Dichte mit Hülfe von Bromoform.

Den geringen Rückstand, der in dieser Flüssigkeit zu Boden gesunken war, wäscht man mit Äther und bringt ihn in ein kleines mit Methylenjodid gefülltes Rohr. Einige kleine durchsichtige Teilchen sinken zu Boden und schwarze Stückchen schwimmen auf der Flüssigkeit. Beide sammelt man und bringt sie getrennt in conische, regelmässige Standgläser zusammen mit einem grossen Überschuss von destilliertem Wasser.

Man kann sie nun leicht mit einer Pipette aufnehmen (siehe *Technik dieser Untersuchungen*) und auf ein Glasplättchen bringen. Man bedeckt mit einem Deckgläschen und untersucht unter dem Mikroskope.

Die undurchsichtigen Stückchen haben ein narbiges Aussehen und eine grauschwarze Färbung, wie die der Muster von schwarzem Diamant. Ihre Dichte schwankt zwischen 3 und 3,5, da einige in Methylenjodid und andere in Bromoform zu Boden sinken. Einige Teilchen mit weniger runzeliger Oberfläche und von einem dunkleren Schwarz zeigen gekrümmte Kanten, andere gut ausgebildete Kanten (Fig. 25) die beim ersten Anblick einem Würfel angehören könnten.

Um zu ermitteln, ob diese Fragmente Korund ritzen, befestigt man mit ein wenig Golaz'schem Kitt einen Rubin mit glatter Fläche auf einem dicken Spiegelglas Nun berührt man mit einer feinen befeuchteten Spitze aus hartem Holz die kleinen schwarzen Teilchen und reibt hierauf damit kräftig die Oberfläche des Rubins.

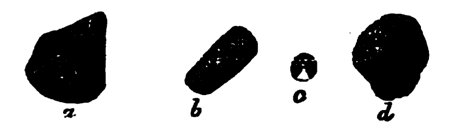


Fig. 25. — Schwarze künstliche Diamanten. Gr.: 100 d.

Vorher muss man diese Oberfläche sorgfältig, bei guter Beleuchtung mit geringer Vergrösserung unter dem Mikroskope betrachten. Die Holzspitze soll auf dem Rubin in senkrechter Richtung zu den Streifen des Schliffes bewegt werden. Man untersucht neuerdings unter dem Mikroskope und wenn die von dem Holzstäbchen festgehaltenen Teile die genügende Härte besitzen, sieht man mehr oder weniger tiefe Ritze auf der horizontalen Fläche des Rubins. Dieses Verfahren gestattete uns, die Härte des feinsten Staubes zu erkennen. Nach jeder Probe muss die Oberfläche des Rubins von neuem poliert werden. Macht man dieselbe ein wenig spiegelnd, so entdeckt man die kleinsten Streifen.

Der weiter oben erwähnte schwarze Staub ritzte den Rubin mit Leichtigkeit.

Es erübrigte nun noch die Verbrennung in Sauerstoff. Wir liessen ein kleines Platinschiffchen anfertigen, mit einem hohlen Deckel, in welchen vier kleine Näpfchen mit glänzender und gut polierter Oberfläche eingepresst waren. (Fig. 26).

Die kleinen schwarzen Teilchen wurden in dem mit Wasser gefüllten Standglase, auf dessen Boden sie sich befanden, mit einer Pipette aus einem ausgezogenen Rohre gefasst. Indem man hierauf die Spitze der Pipette in das Näpfchen brachte und dieselbe aufrichtete, fielen die Teilchen infolge ihrer Dichte herab

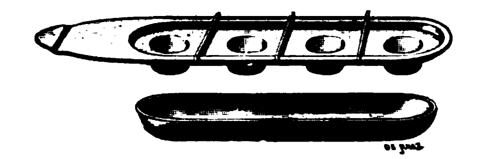


Fig. 26. — Platinschiffchen.

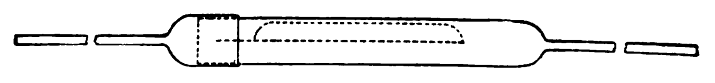


Fig. 27.

und blieben mit einigen Tropfen Wasser auf der Oberfläche des Platins haften. Das Schiffchen wurde in den Heizschrank gebracht, um das Wasser zu verdampfen. Hierauf brachte man das kleine Näpfchen mit den schwarzen Teilchen in das Feld eines Mikroskopes und zeichnete das Bild mittest einer Camera lucida.

Endlich setzte man dieses Schiffchen in einen kleinen Platinapparat (Fig. 27), bestehend aus einem durch ein Ansatzstück unter geringer Reibung verschliessbaren Rohre, durch welches ein Sauerstoffstrom hindurchging. Der Apparat wurde in der Mitte, wo sich das Schiffchen befand, durch ein Gasgebläse auf ungefähr 1200° erhitzt. Man setzte dies 20 bis 30 Minuten fort,

liess erkalten und brachte das Schiffchen genau so wie früher in das Gesichtsfeld des Mikroskopes. Man zeichnete hierauf in der camera lucida den Inhalt des Platinnäpfchens, was keine Schwierigkeit bot, da der glänzende Boden einen Spiegel bildete, und beim Vergleich der beiden Zeichnungen sah man, welche Teilchen verschwunden waren, und ob an ihrer Stelle ein wenig Asche zurückgeblieben war.

Das eben besprochene Platinrohr konnte durch ein Rohr aus Berliner Porzellan von 0,30 m Länge ersetzt werden, welches durch gläserne, mit Golaz'schem Kitt befestigte Ansatzstücke geschlossen war. Man schaltete hinter dem Apparat einen kleinen Tropfenzähler mit Barytwasser ein, welches sich bei Entstehung von

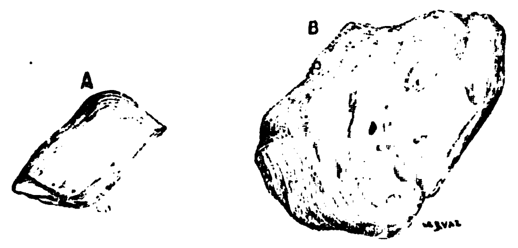


Fig. 28. — Gr.: 100 d.

Kohlensäure sofort trübte. Ein gleicher Tropfenzähler befand sich auch vor dem Verbrennungsrohre und war von diesem durch ein Rohr mit geschmolzenem Ätzkali getrennt, um zu erkennen, ob unser Sauerstoff nicht eine kleine Menge Kohlensäure enthielt.

Nach diesem Verfahren kann eine Spur Kohlenstoff leicht nachgewiesen werden, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Die schwarzen Diamanten von der Dichte 3 bis 3,5 aus unseren Eisenschmelzklumpen verbrannten im Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure und Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes von gelblicher Asche an der Stelle, welche sie in dem kleinen Platinnäpfchen eingenommen hatten.

Die durchsichtigen Teilchen haben ein fettiges Aussehen, sie

... sitzen eine gewisse Zahl
... Eindrücke. Sie sind
... Kohle umgeben; man
... ndlung mit Kaliumchlorat,
...

... abgerundete Oberfläche
... kleine Stücke zerbrochen
... gelb gefärbt, wie auch

... Würfeln (Fig. 29 B) oder
... Fig. 29, A und C). Die
... sie in Methylenjodid zu



... Diamanten. Gr.: 100 d.

... und verbrennen in Sauer-
... ohne Hinterlassung von Asche,
... licher Asche.
... Versuche war so gering, dass
... sichtiger Krystalle, die not-
... rennung gebildete Kohlensäure
... bekommen konnten. Übrigens
... Schmelzen nichts, wohl, weil
... wesen war. Es kommt mitunter
... in Folge der plötzlichen Ab-
... dass das innen befindliche,
... gelangt. Andererseits ent-

stehen durch Gasentwicklung Hohlräume in der Mitte des Metalls, und verhindern die Gleichmässigkeit des Druckes. In diesen Fällen, die nur zu häufig eintraten, blieb nach den Behandlungen mit Kaliumchlorat und Fluorwasserstoffsäure im Gesichtsfelde des Mikroskopes absolut nichts zurück.

Zum Zwecke besseren Gelingens der Darstellung trachteten wir, eine Schmelze mit einer Hülle aus weichem Eisen zu umgeben. Der Versuch wird folgendermassen ausgeführt:

Zuckerkohle wird in einem Zylinder aus weichem Eisen, der durch einen Schraubenstopfen aus gleichem Metall verschliessbar ist (Fig. 30) stark zusammengepresst. Der Zylinder ist 0,04 m hoch und hat 0,01 m inneren Durchmesser. Seine Dicke ist 8 bis 10 mm. Man schmilzt im elektrischen Ofen 50 bis 200 g weiches Eisen, was in wenigen Minuten geschehen ist, und führt



Fig. 30.

dann den Zylinder mit der Kohle rasch in das flüssige Bad ein. Der Tiegel wird nun sofort aus dem Ofen entfernt und in einen Eimer mit Wasser getaucht. Man erzielt so die schnelle Bildung einer festen Eisenschicht; wenn diese Kruste nur mehr dunkelrotglühend ist, nimmt man das Ganze aus dem Wasser und lässt an der Luft völlig erkalten.

Zerschlägt man eine so erhaltene Schmelze, so findet man eine Schicht Gusseisen, dann Metall mit weniger Kohlenstoff, und im Innern einen kohlenstoffreichen Teil, welcher kleine Diamanten enthält. Die gewonnene Menge schwarzer Diamanten erscheint grösser, als bei dem vorangehenden Verfahren. Die Ausbeute ist ein wenig besser, aber noch immer sehr schwach. Eine grössere Zahl Schmelzklumpen hat keinen Wert in Folge Bruches der äusseren Schicht oder Bildung von Hohlräumen.

Die weitere Behandlung geschieht nach den früher beschriebenen Verfahren.

Wir erhielten so schwarze Diamanten (Fig. 31) und auch durchsichtige Diamanten.

Einer der letzteren mass 0,38 mm an seiner längsten Stelle. (Fig. 32). Sein Aussehen war ganz charakteristisch; er sank in Methylen-



Fig. 31. — Schwarze Diamanten aus dem Zylinder. Gr.: 80 d.

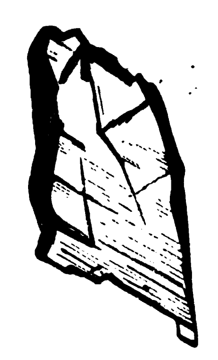


Fig. 32. — Durchsichtiger Diamant aus dem Zylinder.

jodid unter, und verschwand bei der Verbrennung in Sauerstoff in dem kleinen Platinschiffchen bei 900° unter Bildung von Kohlensäure. Nach vorsichtiger Entfernung des Schiffchens aus dem Rohre, in welchem die Verbrennung ansgeführt worden war, fand man an der Stelle des kleinen Fragmentes eine Spur Asche, die unter dem Mikroskope kaum sichtbar war, dieselbe Gestalt bewahrt hatte und gelblichgrau gefärbt war.

Ein schöner klarer gut krystallisierter Diamant (Fig. 33), der von einem anderen Versuche herstammte, verbrannte in Sauerstoff ohne Hinterlassung von Asche.

Im allgemeinen hinterlassen die schwarzen und durchsichtigen Teilchen bei der Verbrennung in Sauerstoff keine Asche, wenn das verwendete Eisen gut von Silicium befreit ist, und der Tiegel keine Thonerde enthält.

Versuche in Eisenfeile. — Die Schnelligkeit der Abkühlung schien uns von besonderem Einfluss auf die Entstehung des krystallisierten Kohlenstoffs zu sein.

Wenn wir unseren Tiegel in Wasser abkühlen, so verhindert die Erwärmung jede Berührung zwischen der rotglühenden Schmelze und der Flüssigkeit.

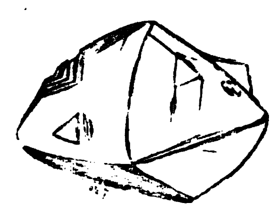


Fig. 33. — Gr.: 100 d.

Anfangs vollzieht sich also die Abkühlung durch Strahlung. Um die Temperatur rascher herabzudrücken, versuchten wir, die flüssige Schmelze durch Ableitung abzukühlen. Hierzu werden 200 g, mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen gesättigtes Eisen in eine Vertiefung geschüttet, die mitten in einer Masse Eisenfeile hergestellt worden war, und sofort mit einem Überschuss derselben Feile bedeckt. Die Schmelze umgiebt sich mit geschmolzenem Eisen und dank der grossen Wärmeleitung der Feile kühlt das Ganze rasch aus. Nach der Einwirkung der Säuren, nach der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure, endlich mit Fluorwassersäure und dann mit kochender Schwefelsäure, hinterbleiben kleine Diamanten von runder Gestalt, selten mit krystallinischem Aussehen, die fast

immer im Innern kleine schwarze Punkte enthalten, welche aus amorphem Kohlenstoff bestehen. (*Punktierte Diamanten.*)[1])

Diese punktierten Diamanten haben eine Dichte von 3,5, ritzen Rubin und verbrennen im Sauerstoff mit Leichtigkeit unter Bildung von Kohlensäure. Bei diesem neuen Experiment scheint der Druck weniger stark, und die Überführung des Kohlenstoffs in Diamant weniger vollständig gewesen zu sein; die Ausbeute ist übrigens immer sehr gering. Der Versuch mit der Abkühlung in Eisenfeile wurde ziemlich oft (ca. 40 mal) wiederholt. Wenn der Klumpen regelmässig gestaltet war und keine Höhlungen enthielt, war das Resultat immer dasselbe. Die Form der Punkte war ver-

[1]) Man findet in der Natur in Brasilien und am Cap durchsichtige Diamanten mit Einschlüssen verschiedener Form und Art. Die meisten derselben sind schwarz, und wenn dieselben sehr reichlich vorhanden sind, so entsteht die Varietät von krystallisiertem Kohlenstoff mit fettigem Aussehen, die man als *schwarzen Diamant* bezeichnet.

Wir können auf folgende Weise beweisen, dass diese schwarzen Einschlüsse aus Kohlenstoff bestehen, der kein Diamant ist: Ein schwarzer Diamant von 2,2365 g mit einigen kleinen durchsichtigen Flächen wurde in ein Stück Leinwand gewickelt und auf dem Ambos mit dem Hammer zerschlagen. Er war beim ersten Schlag gespalten und lieferte uns sehr deutliche octaedrische Spitzen. Wir zerrieben das ganze im Mörser zu feinem Pulver; dieser Staub von grauschwarzer Farbe bestand nach der mikroskopischen Prüfung aus Fragmenten mit zahlreichen Punkten.

Man erhitzt hierauf ungefähr ein Centigramm dieses Pulvers in einem Rohr aus böhmischen Glase, in einem Sauerstoffstrom bei einer Temperatur, die 200° unter der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegt. Der Versuch dauert eine halbe Stunde. Man konstatiert sehr deutlich eine schwache Kohlensäuerentwicklung, die bald aufhört, und durch Barytwasser nachgewiesen wird. Nach dem Erkalten hat der Diamant seine graue Färbung verloren; er ist weiss geworden, und unter dem Mikroskop findet man keine Punkte mehr. Die schwarze in diesem Diamant enthaltene Substanz verbrennt also in Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure, und der Diamant erlangt seine Durchsichtigkeit wieder. Der Versuch gelingt nur mit sehr fein gepulvertem schwarzen Diamant.

Ein Splitter von schwarzem Diamant entfärbt sich nicht beim Erhitzen unter gleichen Bedingungen. Der Versuch würde vielleicht gelingen, wenn man den Diamant vorsichtig in komprimiertem Sauerstoff erhitzen würde.

schieden, bald aus kleinen schwarzen zufällig verstreuten Flecken bestehend, bald aus Flächen von geringer Ausdehnung. (Fig. 34.)

Wir halten diese Bildung von punktierten Diamanten für sehr wichtig, da wir gleiche Resultate erhielten, wie sie in der Natur vorkommen. Ausserdem ermöglicht es das ganze eigentümliche Aussehen, diese Stücke sofort als Diamant zu erkennen. In der That kommt es oft vor, dass man kleine durchsichtige Körner erhält, deren Dichte grösser ist als die des Methylenjodid, die allen Behandlungen mit Säuren und Kaliumchlorat widerstanden haben,

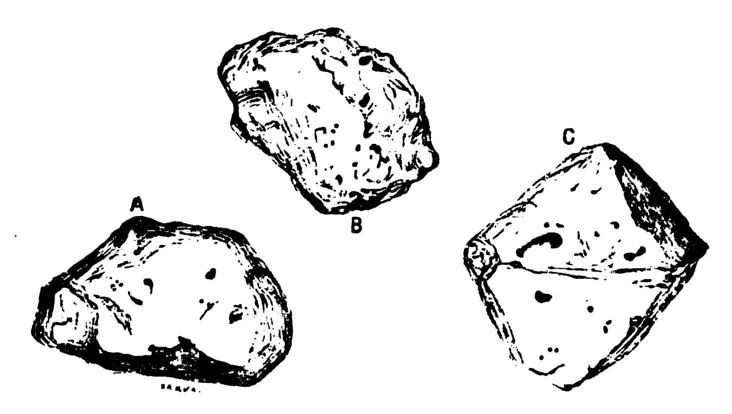


Fig. 34. — Punktierte Diamanten. Gr.: 80 d.

und die doch nicht aus Kohlenstoff bestehen. Diese Teilchen zeigen niemals bestimmte Kanten, Streifen oder dreieckige Eindrücke; sie sind abgerundet und verbrennen in Sauerstoff nicht. Nach der Verbrennung findet man sie in den Platinnäpfchen; ihre Gestalt ist unverändert, nur ihre Oberfläche ist manchmal leicht matt geworden. Diese Substanz entstand besonders mit stark siliciumhältigem Eisen, oder auch wenn unsere Elektroden eine grössere Menge Kieselsäure und Thonerde enthielten; wir werden darauf bei Gelegenheit der quantitativen Analyse der synthetischen Diamanten zurückkommen.

Versuche in geschmolzenem Blei. — Die Bildung der punktierten Diamanten brachte uns darauf, eine schnellere Abkühlung durch Ausnutzung des Wärmeleitungsvermögens zu suchen. Wir dachten daran, unser flüssiges, mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen durch Eintauchen in ein Bad von geschmolzenem Zinn abzukühlen. Das Experiment gab kein gutes Resultat, weil die stark erhitzte Eisenschmelze sich leicht mit dem Zinn verbindet; in der Mitte der Flüssigkeit entstanden lange Fäden einer Legierung von Eisen und Zinn, so dass wir keine zusammenhängende Masse erhalten konnten. Ausserdem entwickelte sich bei der Verbindung von Eisen mit dem Zinn, wenn wir unseren Tiegel mit der Schmelze von 3000 ⁰ in das Bad flüssigen Zinns tauchten, welches ungefähr die Temperatur des Schmelzpunktes besass, so viel Wärme, dass die ganze Masse auf eine viel zu hohe Temperatur erhitzt wurde, als dass unser Experiment hätte gelingen können.

Da das Zinn nur negative Resultate gab, wurde es durch flüssiges Blei ersetzt, welches möglichst bei der Temperatur seines Schmelzpunktes, also bei ca. 325 ⁰ erhalten wurde. Der Tiegel mit der Schmelze wurde rasch auf den Boden eines Bleibades von ca. 0,1 ^{m} Tiefe untergetaucht. Da die Schmelze leichter war, als das geschmolzene Blei, so lösten sich vom Tiegel Massen los, die die Kugelgestalt anzunehmen strebten und mehr oder weniger schnell durch das flüssige Blei hindurch emporstiegen. Wenn das geschmolzene Eisen im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff gesättigt ist, wird es so zähflüssig, dass man den Tiegel ohne Gefahr des Herausfliessens umkehren kann. Sobald die Temperatur sinkt, wird das Metall wieder flüssig, unter Ausscheidung von Graphit. Die kleinsten Kügelchen, jene, die nur 0,01 oder 0,02 ^{m} im Durchmesser hatten, waren fest und genügend abgekühlt, wenn sie an der Oberfläche des Bades anlangten. Wenn andere noch flüssig an die Oberfläche des Bleies gelangten, bewirkten sie an der Luft die Verbrennung dieses Metalles unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Bleiglätte, manchmal unter Umherschleudern von Oxyd, oder glühendem Metall. Einige Minuten später entfernte man die metallischen Kügelchen, die auf dem geschmolzenen Blei

schwammen, entfernte das Blei, von welchem sie eingehüllt waren, mit Salpetersäure und unterwarf sie hierauf der Behandlung, wie sie früher für unsere anderen metallischen Schmelzen angegeben wurde.

Unter diesen Bedingungen war die Ausbeute etwas besser, wenn auch noch immer sehr schwach. Was uns aber von Anfang an überraschte, war die Klarheit der so erhaltenen durchsichtigen Diamanten. Wir erhielten keine punktierten Diamanten mehr, und die Oberfläche einiger von ihnen zeigte sehr deutliche Krystallflächen. Wir fanden darauf sehr viele parallele Streifen und kleine viereckige Eindrücke, wie man sie mitunter bei gewissen natürlichen Diamanten bemerken kann. Einer dieser durchsichtigen

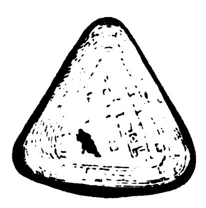


Fig. 35. — Diamant, erhalten durch Abkühlung in Blei.

Diamanten (Fig. 35), dessen Durchmesser $0{,}57^{mm}$ erreichte, besass die Form eines Dreieckes, mit abgerundeten Ecken. Er war vollständig klar, an einer Stelle, rechts, zeigte er eine geringe Vertiefung und seine Oberfläche war mit Eindrücken in Form kleiner Würfel bedeckt. Drei Monate nach seiner Darstellung spaltete sich dieser Diamant, der zwischen zwei Glasplättchen aufbewahrt wurde, an zwei verschiedenen Stellen. Einige Zeit konnten wir das Wachsen dieser kleinen Spalten beobachten, und nach drei Wochen fanden wir den Diamant auf dem Präparate in mehrere Stücke zersprungen.

Dasselbe Geschick ereilte auch ein anderes Exemplar, welches wir ebenso zwischen den beiden Glasplatten in kleine Teilchen zerfallen vorfanden.

Diese Bildung von Diamanten, welche mehrere Monate nach ihrer Darstellung zerspringen, schien uns von ziemlicher Bedeutung zu sein. Bekanntlich treten bei gewissen Diamanten aus den Minen am Cap identische Erscheinungen auf. Es hat den Anschein, als ob diese Unfälle, die sowohl die von uns erhaltenen mikroskopischen Fragmente, als auch die Cap-Diamanten betrafen, dem hohen Druck zuzuschreiben sind, den beide im Moment ihres Entstehens auszuhalten hatten.

Die Muster von Diamanten, die nach dieser Methode der Abkühlung in geschmolzenem Blei hergestellt worden waren, erschienen hinsichtlich ihrer Gestalt ziemlich merkwürdig. Meistens

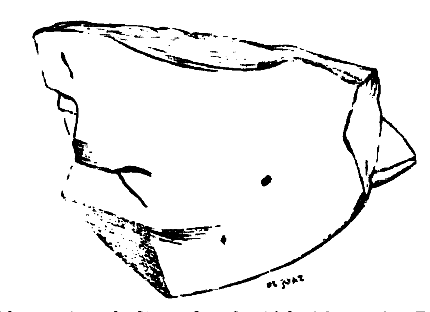


Fig. 36. — Diamant, erhalten durch Abkühlung in Blei. Gr.: 100 d.

war die Oberfläche dieser Diamanten glatt und glänzend (Fig. 36), mitunter narbig, mit kleinen schälchenförmigen Vertiefungen von eigentümlichem Aussehen, dem man oft bei natürlichen Diamanten begegnet. Diese Krystalle besassen sehr bestimmte stimmte Umrisse und immer den fetten Glanz, der dem Diamant eigentümlich ist. Wenn ein Lichtstrahl ins Innere drang, begannen sie zu leuchten und schienen sich sozusagen mit Licht zu tränken. Einige erschienen als Würfel oder als Oktaeder mit abgerundeten Flächen. Herr Bouchardat, Professor der Mineralogie an der École supérieure de Pharmacie, hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle hinsichtlich ihrer Form zu untersuchen und fand unter

anderen einen, der deutlich die Form eines Trapezoëders mit 12 Flächen besass, d. h. eine hemiëdrische Form des kubischen Systems.

Bei der Untersuchung in konvergierendem, polarisiertem Lichte zeigen diese Krystalle (Fig. 35 und 36) bald gar keine Farbenerscheinung, (das ist gewöhnlich der Fall), bald nehmen sie schwache Farbentöne an (Fig. 37). Wir hatten öfters Gelegenheit, natürliche Diamantkrystalle zu untersuchen, welche uns viel intensivere Farbenerscheinungen darboten. Diese wohlbekannten Färbungen lassen

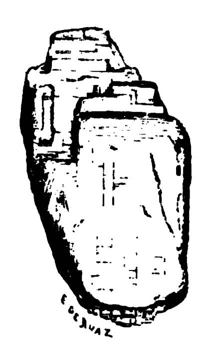


Fig. 37. — Würfelförmig krystallisierter Diamant Gr.: 100 d.

sich unserer Ansicht nach leicht durch den zur Herstellung dieser Krystalle notwendigen Druck erklären.

Wir wollen einige davon beschreiben. Der in Figur 37 abgebildete mass in seiner grössten Länge 0,40 mm, und ist ein Stein von völliger Klarheit, durch welchen hindurch man die kleinsten Details des unteren Teiles erkennen kann. Es ist eine Vereinigung von ebenso dicken als langen Krystallen mit zahlreichen viereckigen Eindrücken. Es besteht aus übereinanderliegenden Flächen mit gestörter Krystallisation. An den Seitenflächen unterscheidet man sehr zahlreiche parallele Streifen.

Der Diamant Figur 38 hat die Gestalt eines Tropfens, der plötzlich erstarrt ist. Seine Oberfläche ist narbig, und sein Aussehen dasselbe wie das gewisser brasilianischer Diamanten, welches ganz charakteristisch ist.

Versuche mit Granulierung des geschmolzenen Metalles. — In einer neuen Versuchsreihe suchten wir das Volumen des geschmolzenen Eisens zu verringern und dasselbe noch viel schneller abzukühlen.

Das zu verwirklichende Ideal eines Experimentes bestände darin, die flüssige Schmelze in Kugelgestalt zu bringen, und dann einen sehr grossen Druck darauf wirken zu lassen. Bei einer kleinen Menge Substanz kann dieses Ziel erreicht werden, indem man die flüssige, im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff gesättigte

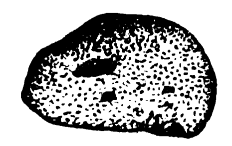


Fig. 38. — Tropfenförmiger Diamant Gr.: 80 d.

Schmelze von einer gewissen Höhe herabfallen lässt und sie plötzlich in einem Quecksilberbade abkühlt.

Wir verwendeten einen elektrischen Ofen aus Courson'schem Stein, analog denen, welche wir täglich benützen, dessen Boden eine zylindrische Öffnung von 6^{cm} Durchmesser besass. Die Elektroden zur Stromzuleitung hatten 5^{cm} Durchmesser; die positive war ausgehöhlt und enthielt längs ihrer Achse einen zylindrischen Kanal von 18^{mm} Durchmesser, in welchem ein Eisenstab leicht beweglich und nach Belieben vor- und rückwärts verschiebbar war.

Dieser Ofen (Fig. 39) ruhte auf zwei Unterlagen und darunter befand sich ein Eisentopf mit Quecksilber bis zu einer Höhe von 10^{cm} gefüllt, welches mit einer doppelt so hohen Schicht Wasser überschichtet war. Man liess den Bogen eines Stromes von 1000

Ampères und 60 Volts überspringen. Wenn der Ofen in regelmässigem Gange war, und der Kalk zu destillieren begann, was höchstens zwei bis drei Minuten beanspruchte, bewegte man den Eisenstab langsam nach vorn; sowie das Metall in die Nähe des Bogens kam, schmolz es, sättigte sich rasch mit Kohlenstoff, und die Schmelze fiel in Gestalt sehr regelmässiger Kugeln herab.

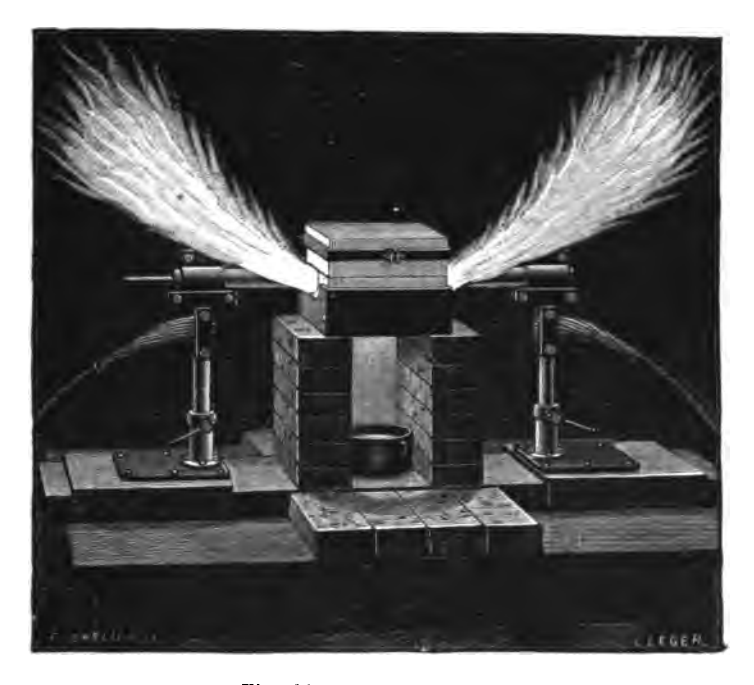


Fig. 39. — Granulierofen.

Diese glühenden Kugeln passierten die Wasserschicht und sanken infolge der erlangten Geschwindigkeit bis auf den Boden des Quecksilbers, wo sie durch Wärmeableitung abgekühlt wurden.

Wenn der Versuch einmal im Gange war, so war er sehr leicht zu regulieren, und man konnte in wenigen Augenblicken mehrere Kilogramm geschmolzenes Eisen granulieren.

Wenn man diese granulierte Masse, die auf dem Quecksilber schwamm, sammelte, fand man darunter eine ziemlich grosse Zahl von abgeplatteten Kugeln oder Ellipsoiden von regelmässiger Gestalt und vollständig homogenem Charakter. Sie hatten höchstens 0,01 ^{m} im Durchmesser, manchmal nur 4 bis 5 ^{mm}, und wurden bei Seite gelegt, um der gewöhnlichen Behandlung mit Säuren unterworfen zu werden.

Die anderen unregelmässigen granulierten Tropfen, die geschäumt hatten oder mehr oder weniger grosse Hohlräume enthielten und leicht mit dem Hammer zu zerschlagen waren, wurden

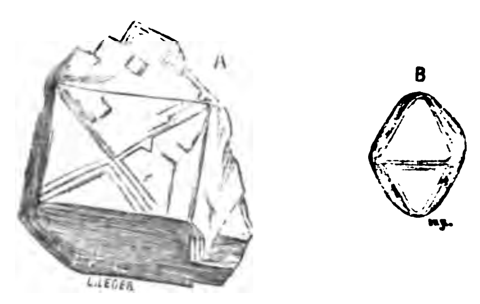


Fig. 40. — Diamant aus granuliertem Eisen. Gr.: 100 d.

nicht mit Säuren behandelt. Wir hatten uns gleich bei den ersten Versuchen überzeugt, dass sie keinen Kohlenstoff von hoher Dichte einschlossen und nach der gewöhnlichen Behandlung keinen unter dem Mikroskop erkennbaren Rückstand hinterliessen.

Diese ganze Schmelze war genügend mit Kohlenstoff gesättigt, denn sie enthielt Graphit, wie man in den Hohlräumen der schlecht ausgefallenen Tropfen sehen konnte.

In den regelmässigen Kügelchen fanden wir schwarzen und durchsichtigen Diamant, letzteren in sehr kleinen Krystallen, was uns nicht überraschte. Einige dieser Krystalle aber zeigten eine bemerkenswerte Regelmässigkeit, z. B. ein Oktaeder (Fig. 40 A und B) mit 0,016 ^{mm} Länge an der längsten Stelle, der in Methylen-

jodid untersank und bei der Verbrennung auf dem Platinschiffchen keine Asche hinterliess. Diese kleinen Krystalle ritzten den Rubin und zeigten den Glanz und das Aussehen des Diamanten.

Dank dem Entgegenkommen des Herrn Guichard, Ingenieur der Société Edison konnten wir dasselbe Experiment in anderer Form ausführen.

Der früher besprochene elektrische Ofen wurde über einem 32 m tiefen Schacht aufgestellt, auf dessen Grunde sich ein eiserner Kübel mit Wasser und Quecksilber befand. Sobald der Ofen seine regelmässige Temperatur erreicht hatte, schoben wir die Eisenstange in der Achse der positiven Elektrode nach vorwärts, indem wir trachteten, genügend Metall zu schmelzen, um der granulierten Masse einen etwas grösseren Durchmesser zu geben. Man sah dann geschmolzene Eisenkügelchen von $0{,}02^{m}$ bis $0{,}03^{m}$ Durchmesser senkrecht herabfallen, dann und wann einen Funken entsenden und ohne Geräusch in dem Wasser auf dem Boden des Schachtes verschwinden.

Was die Gewinnung von Diamanten anbetrifft, so gab dieser Versuch sehr schlechte Resultate, da unsere Quecksilberschicht nicht genügend stark für eine solche Fallgeschwindigkeit war; das geschmolzene Metall wurde in Fragmente unbestimmter Gestalt zersplittert.

Zwei Punkte hingegen sind bei diesem Versuche zu beachten.

Wenn eine dieser Kugeln den Rand des Eimers berührte, in welchem sich das Metallgefäss befand, oder auf den Boden auffiel, zersprang sie unter Flammenerscheinung und flintenschussähnlichem Knall in funkensprühende Teilchen. Diese Metallkugel schien mit Gasen gesättigt zu sein und platzte wie eine Feuerkugel.

Die zweite überraschende Thatsache ist folgende:

Im Moment, wo die Metallkugel den elektrischen Ofen verlässt, besitzt sie einen blendenden Glanz; sie hat aber in ihrem raschen Fall noch nicht einen halben Meter zurückgelegt, und das Licht, welches sie ausstrahlt, ist schon bedeutend schwächer geworden. Eine am Grunde des Schachtes angebrachte Camera gestattete uns, deutlich die Kugeln zu sehen, in dem Augenblicke,

wo sie das Wasser berührten, und nach ihrer Färbung können wir schliessen, dass ihre Temperatur bereits bedeutend gesunken war.

Versuche in Metallblöcken. — Bei dieser letzten Untersuchung ersetzten wir das Quecksilber durch einen Metallblock. Ein Eisenzylinder von 0,18 ^{m} Länge und 0,14 ^{m} Breite wurde an der Drehbank hergestellt. Hierauf bohrte man in dessen Achse eine zylindrische Öffnung von 3 ^{cm} Durchmesser und 0,12 ^{m} Tiefe, in welche unter gelinder Reibung ein Zylinder aus gleichem Metall eingeschoben werden konnte.

Diesen Apparat setzte man in einen Eimer mit kaltem Wasser. Hierauf wurden im elektrischen Ofen 400 g Eisen geschmolzen und mit Kohlenstoff gesättigt. Diese Flüssigkeit wurde in den Metallblock gegossen, und derselbe rasch mit dem eisernen Zylinder verschlossen.

Die Abkühlung geht hier sehr rasch vor sich. An der Drehbank entfernt man das ganze Metall, welches den Block bildet und behandelt die geschmolzene Masse, welche man im Inneren findet, wie früher beschrieben.

Dieser Versuch gab uns die besten Resultate; die Ausbeute, ohne sehr hoch zu sein, war besser als bei dem granulierten Metall. Der Diamant war von einem Graphit in derben Krystallen mit der Dichte 2,35 begleitet. Einige Teilchen Diamant waren gut krystallisiert und vollständig klar, andere enthielten Flecken.

Um die Schnelligkeit der Abkühlung noch zu erhöhen, wiederholten wir dasselbe Experiment in einem Kupferblock von gleichen Dimensionen. Die Ausbeute war zwar nicht grösser, aber die Diamanten sind schön durchsichtig, und die Zahl der Diamanten mit Punkten ist geringer. Sie sind nicht von dichten, durchsichtigen und unverbrennlichen Teilchen begleitet.

Die glühende Gashülle. — Die Erscheinung der glühenden Gashülle war von Fizeau und Foucault[1]) entdeckt und weiterhin

[1]) Fizeau und Foucault. Recherches sur l'intensité de la lumière émise par le charbon dans l'expérience de Davy. *Ann. de Chim. et de Phys.* 3: série t. II. p. 383; 1844.

von Planté, und von Violle und Chassagny[1]) untersucht worden; endlich trachteten Hoho und Lagrange[2]) dieselbe in der Industrie zu verwerten.

Diese Erscheinung, welche eintritt, wenn man einen zu starken Strom durch einen flüssigen Leiter hindurchschickt, gestattet, das Metall einer Elektrode zum Schmelzen zu bringen.

Wir führten diesen Versuch aus mit einem Rohr aus Gusseisen, welches im Inneren einen Kohlezylinder enthielt; die Tropfen des flüssigen Metalls sammelten wir in der Lösung von Natriumcarbonat, welche als Elektrolyt diente.

Die so erhaltenen Kügelchen zeigten stets eine unregelmässige Form; sie waren nur unvollständig mit Kohlenstoff gesättigt und enthielten keine Diamanten.

Versuch, Kohlenstoff in Wismut zu lösen. — Wismut besitzt bekanntlich in hohem Grade die Eigenschaft, beim Übergang vom flüssigen in festen Zustand sein Volum zu vergrössern. Wir wollten die Löslichkeit des Kohlenstoffs in diesem Metall untersuchen.

Man begann damit, Wismut in einem Kohleschiffchen zu erhitzen, welches sich in einem Rohr aus gleichem Material in der Mitte des elektrischen Ofens befand. Man verwendete einen Strom von 350 Ampères und 60 Volts. In Folge der grossen Flüchtigkeit dieses Metalles war der Versuch nur von kurzer Dauer. Nach dem Erkalten der nicht verflüchtigten Masse enthielt das übrige Wismut weder amorphen Kohlenstoff, noch Graphit.

Man erhitzte hierauf Wismut mit Zuckerkohle in einem Kohletiegel mit einem Strom von 60 Volts und 350 Ampères.

Wenn die Masse rotglühend war, tauchte man sie in Wasser; sofort trat eine heftige Explosion ein; das Wasser und das ganze Metall, letzteres in sehr kleine Teilchen zerstäubt, wurden umhergeschleudert.

Bei Wiederholung gab der Versuch dieselben Resultate.

[1]) Violle und Chassagny. *Société de Physique 1889* und *Comptes rendus* Februar 1880.

[2]) Hoho und Lagrange. *Comptes rendus* 13. März 1893.

Plötzliche Abkühlung von Silber. — Auch das Silber besitzt, wenn es mit Kohlenstoff gesättigt ist, die interessante Eigenschaft, sein Volumen beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand zu vergrössern.[1])

Silber löst bei der Temperatur seines Schmelzens nur Spuren von Kohle; erhitzt man es aber im elektrischen Ofen bis zum vollen Sieden, in Berührung mit einer Hülle aus Zuckerkohle, so löst es eine gewisse Menge Kohlenstoff.

Kühlt man den Tiegel durch Eintauchen in kaltes Wasser stark ab, so entsteht ein Klumpen, der einen Teil des flüssigen Silbers einschliesst, welches daher beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand einem starken Druck unterworfen sein wird. Der im Innern des Klumpens zur Ausscheidung kommende Kohlenstoff wird eine höberere Dichte besitzen, als Graphit. Nach Beendigung dieser Versuche wird das Metall durch kochende Salpetersäure entfernt, und es hinterbleibt ein Pulver, welches man mikroskopisch untersucht. Diese Substanz ist zusammengesetzt. Wenn die Elektroden oder der Tiegel siliciumhaltige Verbindungen einschliessen, so enthält sie aufgeschichtete Krystalle von Kieselsäure, wie sie Marsden beschrieben hat. Man findet darin Korund und Siliciumcarbid.

Dieser Rückstand wird der früher angegebenen Behandlung unterworfen; abwechselnde Einwirkung von kochender Schwefel-

[1]) Kühlt man einen Klumpen geschmolzenen Silbers, welches keinen Kohlenstoff enthält, rasch in Wasser ab, so zieht sich derselbe beim Erkalten zusammen; die Flächen des Zylinders sind konkav. Arbeitet man aber mit einem Metall oder einer Silberschmelze, welche mit Kohlenstoff gesättigt sind, so findet man nach dem Erkalten die Flächen konvex, und der zylindrische Teil zeigt genau den Abdruck der kleinsten Details des Tiegels. Es scheint also, dass nur das Silbercarbid beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand sein Volum vergrössern kann. Diese Resultate stimmen mit denen von W. Chandler Roberts und T. Wrightson (*Proc. Phys. Soc.* IV. p. 195) überein, wonach die Dichte des flüssigen Silbers bei seinem Schmelzpunkte 9,51, die des festen Silbers 10,57 beträgt.

Ein gleiches Resultat fanden wir bei mit Kohlenstoff gesättigtem flüssigen Eisen und Aluminium.

säure und Fluorwasserstoffsäure; Behandlung mit dem Oxydationsgemisch, mit Fluorwasserstoffsäure und hierauf mit Schwefelsäure.

Nach dieser Aufbereitung erhielten wir bei diesen oftmals wiederholten Versuchen immer nur schwarzen Diamant. Mit demselben hinterblieben uns oft einige durchsichtige Krystalle, von denen manche ein oktaedrisches Aussehen[1]) hatten; sie verschwanden aber langsam bei wiederholter und sehr energischer Behandlung mit concentrierter Schwefelsäure. Auch durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat bei niedriger Temperatur kann man sie entfernen, ohne den schwarzen Diamant anzugreifen.

Der Rückstand wird hierauf mit Methylenjodid behandelt.

Bei diesen Versuchen ist es sehr wichtig, die Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure oft zu wiederholen, wenn man das Silber entternen will, welches dem schwarzen Diamant anhaftet.

Unter diesen Bedingungen erhält man eine grössere Ausbeute an schwarzen Diamanten, als aus den Eisenschmelzeu. Der schwarze Diamant zeigt entweder körniges Aussehen, oder punktierte Platten,[2]) oder Massen von muschlichem Bruch von wenig glänzendem, fetten Aussehen und einer Dichte zwischen 2,5 und 3,5.

Dieser Versuch, der nicht bis zum durchsichtigen Diamant führt, ist darum interessant, weil er uns den Beweis für die Existenz einer Reihe schwarzer Diamanten erbringt, deren Dichte von der des Graphits bis 3 und darüber steigt. Durch Behandlung des Gemenges mit Bromoform, konnten wir einen schwarzen Diamant erhalten, der Rubin ritzte und in Sauerstoff bei 1000° verbrannte. Dieser schwarze Diamant entsteht immer in der Mitte der Schmelze, wovon wir uns auf folgende Weise überzeugen konnten: nimmt man einen dieser plötzlich abgekühlten Silber-

[1]) Zerbrochene Krystalle von Siliciumcarbid können, wenn man sie auf der Kante betrachtet, für Oktaederspitzen gehalten werden.

[2]) Einige Proben Kohle, welche von Marignac aus Genf an Des Cloizeaux übergeben wurden, besassen dasselbe Aussehen.

klumpen von regelmässiger Form und ohne Blasen, und lässt ihn senkrecht auf eine Basis in zwei gleiche Teile zersägen, so erhält man durch Behandlung der so gewonnenen Schnittfläche in wenigen Augenblicken den grössten Teil der gebildeten schwarzen Diamanten. Wenn man dagegen einen Klumpen, ohne ihn zu zersägen, von aussen mit Säure behandelt, so besteht der sich bildende schwarze Niederschlag grösstenteils aus Graphit und schliesst keinen schwarzen Diamanten ein.

Wir wollen noch hinzufügen, dass diese Schmelzen von Feinsilber, welche wir bei Beginn dieser Versuche verwendeten, manchmal ohne unser Wissen eine sehr kleine Menge Gold enthielten; wir fanden einige Körner schwarzen Diamant, die mit diesem Metall bedeckt waren, welches rasch in Königswasser verschwindet.[1]) Diese Beobachtung schliesst sich merkwürdig an die Entdeckung von Des Cloizeaux an, dass schwarze Diamanten mitunter kleine Goldflitterchen enthielten.

E. — Verbrennung der synthetischen Diamanten.

Wir haben ermittelt, dass die in Eisen oder Silber durch Abkühlung mit Wasser erhaltenen Krystalle die Dichte und die Härte der durchsichtigen und schwarzen Diamanten besassen; ausserdem verbrannten sie in Sauerstoff bei 700^0 unter Bildung von Kohlensäure. Um sicher festzustellen, dass diese Substanz Diamant sei, fehlte nur noch eine analytische Verbrennung.

Dieser Teil unserer Untersuchungen war der schwierigste. Die Ausbeute bei diesen Versuchen ist sehr gering, und die Trennung der mikroskopischen Diamantkrystalle langwierig und schwierig.

Diese geringe Ausbeute hat mehrere Ursachen. Wird die Schmelze sehr plötzlich abgekühlt, so wird der in Lösung be-

[1]) Das Gold sammelte sich in dem mittelsten, noch flüssigen Teil. Daraus scheint zu folgen, das es keine bestimmte Legierung von Gold und Silber gibt.

findliche Kohlenstoff nicht in Freiheit gesetzt. Da aber unsere Abkühlung schnell sein muss, um eine feste und widerstandsfähige Rinde an der Oberfläche des Metallklumpens zu erhalten, so ist es erklärlich, dass für Güsse von 200 g der Gehalt an Diamanten so gering ist. Der innerste Teil, der noch flüssig sein kann, hat nicht die Zeit, vor seiner Erstarrung eine grosse Menge Kohlenstoff auszuscheiden. Man müsste, theoretisch, einen bestimmten Druck auf eine mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur gesättigte Masse von geschmolzenem Eisen wirken, und dieselbe langsam auskühlen lassen. Ausserdem entwickeln sich im Augenblick des Überganges der Schmelze vom flüssigen in den festen Zustand Gase, die die Gleichmässigkeit des Druckes beeinträchtigen. Endlich werden nach all den zahlreichen Behandlungen die Flüssigkeiten dekantiert; wenn unsere kleinen Diamanten gut gereinigt sind, so schwimmen mehrere Teilchen auf dem Wasser, und mehreremale haben wir so schöne Proben verloren.

Aus ungefähr 30 Silberschmelzen konnten wir nach dem oben angegebenen Verfahren 0,006 g schwarzen Diamant gewinnen, der in Methylenjodid zu Boden sank und Rubin energisch ritzte.

Zur Verbrennung dieser Substanz trafen wie folgende Anordnung: (Fig. 41).

Ein innen und aussen glasiertes Rohr aus Berliner Porzellan 60 cm lang wurde in einen guten Verbrennungsofen gebracht, dessen höchste Temperatur, nach der thermoelektrischen Messung 1050° war. Beide Enden dieses Porzellanrohres waren mit Ansatzstücken aus Glas verschlossen, welche daran mit Golaz'schem Kitt befestigt wurden. Eines dieser Ansatzstücke wurde durch ein Bleirohr mit einem kupfernen Gasometer verbunden, der vollständig mit Sauerstoff gefüllt war, welcher aus Kaliumchlorat und Braunstein, vollständig kohlensäurefrei, dargestellt worden war.

Der Sauerstoff passierte zuerst zwei Flaschen mit Barytwasser, welches völlig klar blieb. Hierauf wurde er in langen Rohren mit Stücken im Silbertiegel geschmolzenen Atzkalis getrocknet. Das andere Ansatzstück war in Verbindung mit einem kleinen Rohre mit in Schwefelsäure getränktem Bimsstein, mit einem Kugel- oder

Schlangenrohre gefüllt mit Kalilauge und endlich mit einem kleinen U-Rohre gefüllt mit Stücken geschmolzenen Ätzkalis. Nach diesem Apparat befand sich ein Rohr mit Schwefelsäure-Bimsstein zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der umgebenden Luft.

Wir begannen zuerst mit blinden Versuchen, um die Fehlergrenze des Apparates festzustellen. Ein Platinschiffchen wurde

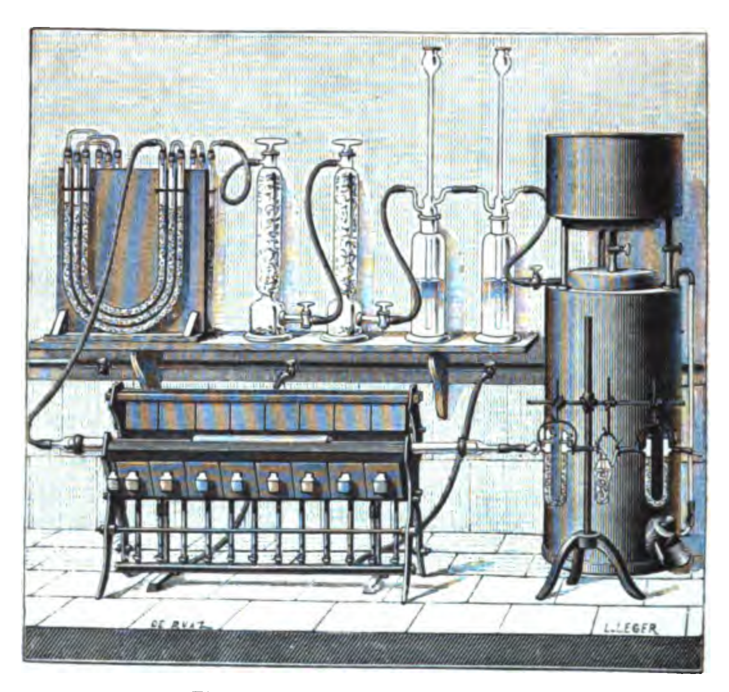


Fig. 41. — Verbrennungsapparat.

auf Zehntel Milligramme genau gewogen und dann mit Hülfe eines langen Platindrahtes in die Mitte des Porzellanrohres eingeführt. Der Platindraht muss so lang sein, dass er noch 1 ^{cm} aus der Öffnung heraussteht, um ihn leicht mit der Pincette fassen zu können. Sodann wird das Glasansatzstück an dem Porzellanrohre fest gekittet. Man wiegt die Röhren auf Zehntel Milligramme und

lässt langsam den Sauerstoffstrom hindurch gehen. Nun heizt man den Verbrennungsofen an und glüht durch zwei Stunden. Wägt man nachher das Kugelrohr und die beiden U-Rohre wieder, so muss man dieselbe Zahl wie früher erhalten. Der Fehler bei einer blinden Verbrennung kann von 0,001 g bis 0,0015 g schwanken. Bei sechs vergleichenden Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten haben wir niemals mehr gefunden.

Verbrennung der synthetischen schwarzen Diamanten. — Hierzu bereiteten wir 6 mg schwarze Diamanten aus rasch in Wasser abgekühlten Silberklumpen. Der Kohlenstoff wurde in das Platinschiffchen gebracht und zwei Stunden lang in einem Sauerstoffstrom erhitzt.

Tara des Schiffchens vor der Verbrennung	3,3035
" " " nach " "	3,3095
" " " leer	3,3095

Vor der Verbrennung

Tara des Rohres mit Schwefelsäure	6,2675
" " " " Kalilauge " " " " festem Ätzkali	1,0863

Nach der Verbrennung.

Tara des Rohres mit Schwefelsäure	6,2670
" " " " Kalilauge " " " " festem Ätzkali	1,0633

Daher

Verbrannte Substanz	0,006
Aufgefangene Kohlensäure	0,023

Die verbrannten sechs Milligramm schwarzer Diamant hinterliessen nur eine Spur Asche von unbestimmbarem Gewicht. Sie ergaben 0,023 g Kohlensäure; theoretisch hätte man 0,022 g erhalten müssen.

Diese Substanz entspricht also der fundamentalen Eigenschaft des Kohlenstoffs für 1 g, 3,666 g Kohlensäure zu liefern.

Verbrennung von durchsichtigen Diamanten. — Hierauf stellten wir durchsichtige Diamanten dar mittelst Eisenschmelzen, die plötzlich in Wasser und Eisenfeile abgekühlt worden waren. Wir benötigten 80 davon, um durch die mannigfaltigen, eingangs dieses Werkes besprochenen Behandlungen die geringe Menge von 0,0155 g von kleinen Teilchen mit grösserer Dichte als Methylenjodid zu erhalten.

Ein Zehntel ungefähr bestand aus schwarzen Diamanten, die wir infolge ihrer Kleinheit nicht abzusondern vermochten. Den Rest bildeten durchsichtige Diamanten mit einer ziemlichen Zahl von solchen mit Flecken, die bei der raschen Abkühlung in Eisenfeile entstanden waren.

Wie schon bemerkt, sinken alle diese Diamanten in Methyleniodid unter und ritzen Rubin äusserst energisch; einzelne sind sehr gut krystallisirt.

Die Verbrennung davon wurde mit der ganzen Sorgfalt ausgeführt, welche eine so mühevoll gewonnene Substanz erheischte; die Gewichte des Schiffchens und der Rohre wurden vorher nach einer blinden Verbrennung genommen.

Tara des Schiffchens vor der Verbrennung .	3,2928
„ „ „ nach „ „ .	3,3058
„ „ „ leer	3,3083

Vor der Verbrennung

Tara des Rohres mit Schwefelsäure . . .	6,2402
„ „ „ „ Kalilauge . } „ „ „ „ festem Kali } . . .	2,8307

Nach der Verbrennung

Tara des Rohres mit Schwefelsäure . . .	6,2398
„ „ „ „ Kalilauge . } „ „ „ „ festem Kali } . . .	2,7811

Daher

Verbrannte Substanz	0,0130
Aufgefangene Kohlensäure	0,0496

Das Gewicht der in Sauerstoff verbrennbaren Substanz betrug also 0,013 g und das der aufgefangenen Kohlensäure 0,0496 g. Wenn man für Kohlenstoff das Atomgewicht 12 und für Sauerstoff 16 nimmt, müsste man theoretisch 0,0476 g Kohlensäure erhalten.

Die Untersuchung des Rückstandes von 0,0025 g, welcher im Schiffchen hinterblieb war besonders interessant. Unter dem Mikroskope unterschied man sofort abgerundete glänzende Körner, die der Einwirkung des Sauerstoffs bei 1000° widerstanden hatten.

Diese kleinen glänzenden Körnchen wurden gesammelt und von neuem mit kochender Schwefelsäure und hierauf mit geschmolzenem Fluorkaliumfluorhydrat behandelt. Nach wiederholter Einwirkung verschwanden sie hierbei fast vollständig. Ein anderer Teil derselben Substanz wurde beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat leicht angegriffen. Diese durchsichtige nicht krystallisierte Substanz, deren Dichte grösser ist als 3,5, und die Rubin ritzt, ist also kein Kohlenstoff. Vielleicht ist es eine besondere Abart Silicium oder einer siliciumhältigen Verbindung, die von einem siliciumreichen Eisen stammt, welches bei einzelnen Versuchen verwendet worden war. Die geringe Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz gestattete nicht, diese Frage zu entscheiden; wir fanden aber immer dieselben Teilchen, wenn wir Elektroden mit viel Silicium oder siliciumhaltiges Eisen benutzten.[1])

Nach Behandlung des Verbrennungsrückstandes mit geschmolzenem Fluorkaliumfluorhydrat hinterblieben zwei oder drei

[1]) Bei einzelnen Versuchen, die besonders zu diesem Zwecke mit geschmolzenem Eisen bei Gegenwart von Thonerde angestellt wurden, fanden wir einige durchsichtige unverbrennliche Stäubchen, von amorpher Gestalt, deren Oberfläche immer angegriffen war und die unter dem Mikroskop mit Caesiumalaun eine Thonerdereaktion gaben. Diese Teilchen verschwinden immer bei wiederholter Behandlung, während der Diamant intakt bleibt.

Teilchen von Siliciumcarbid, welches an seinem Aussehen und seiner Krystallgestalt leicht zu erkennen war.

Ausser diesem Rückstand sahen wir nach der Verbrennung unter dem Mikroskope Spuren von leichter weisslicher oder schwach eisengefärbter Asche, die wie Diamantenasche aussah. Bei leichtem Blasen verschwand sie, ohne dass das Gewicht des Schiffchens sich änderte.

In den unverbrennlichen Teilen fanden wir keinen Rest der durchsichtigen Stücke mit schwarzen Flecken der punktierten Diamanten. Diese letzteren waren alle verbrannt.

Die Analyse beweist, dass 0,013 g verbrennliche Substanz die dem Atomgewicht des Kohlenstoffs entsprechende Menge Kohlensäure ergaben.

Da diese Diamanten eine kleine Menge unverbrennlicher Teilchen hinterlassen hatten, wollten wir die Analyse wiederholen.

Neue Diamanten wurden dargestellt, teils mittelst mit Zuckerkohle gefüllter Zylinder (p. 165), teils mit Eisen- oder Kupferblöcken.[1]) Sie sanken in Methylenjodid unter, ritzten Rubin mit Leichtigkeit und enthielten keine schwarzen Diamanten.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

Tara des Schiffchens vor der Verbrennung	2,1268
" " " nach " "	2,1325
" " " leer	2,1325
Vor der Verbrennung	
Tara des Rohres mit Schwefelsäure	4,8670
" " " " Kalilauge / " " " " festem Kali	3,8310
Nach der Verbrennung	
Tara des Rohres mit Schwefelsäure	4.8665
" " " " Kalilauge / " " " " festem Kali	3,8105

[1]) Diese beiden Verfahren ergeben die reinsten Diamanten.

Daher

Verbrannte Substanz	0,0057
Aufgefangene Kohlensäure	0,0205

0,0057 g durchsichtiger Diamanten ergaben 0,0205 g Kohlensäure; die Theorie würde 0,0209 g erfordern. Die Asche war nicht wägbar.

Diese drei Verbrennungen beweisen also, dass die durchsichtigen und schwarzen Teilchen mit der Dichte 3,5, welche wir bei unseren Versuchen erhielten, aus reinem Kohlenstoff bestehen.

Schlussfolgerungen. — Im allgemeinen konnten wir bei unseren verschiedenen Arbeitsbedingungen einen dichten, schwarzen oder durchsichtigen Kohlenstoff erhalten. Einzelne Muster zeigten sehr deutliches krystallinisches Aussehen, besassen die Dichte 3,5, ritzten Rubin, wiederstanden einer zwölfmaligen Behandlung mit dem Oxydationsgemisch aus trockenem Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure und der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure und kochender Schwefelsäure, und verbrannten endlich in Sauerstoff nahe bei 900^0 unter Bildung von 3,666 g Kohlensäure für 1 g Substanz. Diese Eigenschaften besitzt nur der natürliche Diamant.

Wir haben experimentell nachgewiesen, dass der Kohlenstoff dem Arsen vergleichbar ist, dass er im Vacuum und bei gewöhnlichem Druck vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht, ohne den flüssigen Zustand anzunehmen. Wenn der gasförmige Kohlenstoff wieder fest wird, entsteht immer Graphit.

Jede beliebige Art amorphen Kohlenstoffs polymerisiert sich unter gewöhnlichem Druck bei genügender Temperatursteigerung und erlangt eine stabile krystallinische Form mit bestimmten Eigenschaften. Dies ist der Graphit. Bei derselben Temperatur wird auch der Diamant in Graphit übergeführt, ohne den flüssigen Zustand zu passieren.

Nach unserer Ansicht kann Kohlenstoff indess auch in flüssige Form übergeführt werden; diese Erscheinung tritt aber nur unter

Einwirkung sehr starker Drucke ein. Bei starkem Druck wächst wie unsere vorangehenden Untersuchungen gezeigt haben, die Dichte des Kohlenstoffs und man erhält den Diamant. In meinen Eisenschmelzen, die in Blei gekühlt wurden, konnte ich kleine Diamanten darstellen in Form eines länglichen Tropfens, wie man sie mitunter in der Natur trifft. Man findet bekanntlich in der That am Cap und in Brasilien Diamanten, die keine Spur von sichtbarer Krystallisation zeigen, sondern eine abgerundete Form besitzen, wie sie eine Flüssigkeit inmitten einer teigigen Masse annehmen kann.

Als ferneren Beweis hiefür wollen wir an die Gestalt der mikroskopischen Diamanten erinnern, welche wir in der blauen Erde vom Cap entdeckt haben. (Fig. 20 A und C.)

Unter Druck kann also Kohlenstoff flüssigen Zustand annehmen; er wird durchsichtig, seine Dichte wächst und er erstarrt entweder krystallinisch oder in abgerundeter amorpher Gestalt. Eine Verunreinigung, eine Spur eines Körpers vom kubischen System, kann leicht eine regelmässige Krystallysation oder die Entstehung eines Gewirrs von verzogenen Krystallen bewirken. Wenn der Druck ein wenig schwächer ist, ist der Diamant mit Kohlenstoffteilchen gefleckt, die ihre schwarze Farbe beibehalten; man gewinnt so den punktierten Diamant. Wenn der Druck noch geringer ist, erhält man nur schwarzen, mehr oder weniger schlecht krystallisierten Diamant, dessen Dichte geringer sein kann, als die des Diamanten.

Alle diese verschiedenen Varietäten des Diamanten: regelmässige Oktaeder, Würfel, Stücke mit verworrener Krystallisation, Krystalle, die mit der Zeit zersprangen, Tropfen, punktierte Diamanten, schwarze Diamanten wurden bei unseren Forschungen dargestellt, und bestätigten die theoretischen Anschauungen, welche wir über die Verflüssigung des Kohlenstoffes hegen.

DRITTES KAPITEL.

Darstellung einiger einfacher Körper im elektrischen Ofen.

ALLGEMEINES.

Die hohe Temperatur des elektrischen Ofens gestattete uns, gewisse Reaktionen zu erweitern, die wir bisher für begrenzt hielten, weil die Temperatursteigerung, über welche wir verfügten, hiezu nicht ausreichte. Man kennt zum Beispiel die Gesetze für die vollständige oder unvollständige Zersetzung des kohlensauren Kalks in der Hitze, welche in meisterhafter Weise von Henri Debray aufgestellt wurden. Wenn man bisher angenommen hatte, Baryumcarbonat könne durch Hitze allein nicht zersetzt werden, so lag der Grund darin, dass die Temperatur unserer Ofen zu niedrig war, um auch nur die Dissociation davon zu bewirken.

Baryumcarbonat zersetzt sich beim Erhitzen im elektrischen Ofen wie Calciumcarbonat; Kohlensäure entweicht und Aetzbaryt bleibt zurück.

Bekanntlich konnten auch einige Oxyde mittelst Kohle nicht reduziert werden, wie Kieselsäure, die Oxyde der alkalischen Erden, die Oxyde von Uran, Vanadin und Zirkonium. Wir werden zeigen, dass diese verschiedenen Verbindungen im elektrischen Ofen reduziert werden können, und Metalle oder meist krystallisierte Carbide liefern.

In den letzten Jahren wurden in der Metallurgiê hochgespannte Ströme zur Ausführung von Elektrolysen verwendet. Die neue Fabrikationsmethode von Aluminium ist ein Beispiel hierfür. Unserer Ansicht nach kann aber die von dem elektrischen Bogen gelieferte Hitze ebenfalls besonders ausgenützt werden, wenn es sich darum handelt, gewisse Oxyde, die bisher als unreduzierbar betrachtet wurden, mit Kohle zu reduzieren.

Man kann so mit Hülfe des elektrischen Ofens schnell die feuerbeständigen Metalle in schmelzflüssigem Zustand darstellen, welche man früher nur mit grosser Mühe, oder auch gar nicht gewinnen konnte. Die Untersuchung der meisten dieser Elemente geschah bisher in Form dunkel gefürbter Pulver von ziemlich wechselnder Zusammensetzung, deren physikalische Beschaffenheit absolut keine Garantie für ihre Reinheit bot.

Um diese feuerbeständigen Körper in geschmolzenem Zustand zu erhalten, genügt es, in die Höhlung eines Ofens aus ungelöschtem Kalk oder Kalkstein eine gewisse Menge Magnesia zu bringen, welche bei den höchsten Temperaturen des Bogens [1]) stabil bleibt, und darauf einen Kohletiegel mit dem Gemenge von Kohlenstoff und dem zu reduzierenden Oxyd zu stellen.

Ist das Metall flüchtig, so arbeitet man in dem Ofen für Rohre in einem Wasserstoffstrom, und die Metalldämpfe werden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. So werden Calcium, Baryum und Strontium dargestellt. Nur werden diese Metalle in Gestallt eines feinen Pulvers erhalten, welches sich nicht vereinigen und in Stangen giessen lasst.[2]) Wenn das Metall nicht merklich flüchtig ist, so bleibt es flüssig auf dem Boden des Tiegels und erstarrt sofort, sobald man den Bogen unterbricht. Dies ist der Fall bei Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan, Uran und bei anderen einfachen Körpern.

Einzelne dieser Darstellungen erfordern besondere Einrichtungen, die wir später besprechen werden.

[1]) Bei allen unseren Versuchen blieb Magnesia in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand bei Berührung mit Kohle als Oxyd bestehen.

[2]) Sehr fein verteiltes Quecksilber zeigt eine analoge Erscheinung.

Die nach dieser Methode gewonnenen Körper enthalten zumeist wechselnde Mengen Kohlenstoff; man muss sie dann in einer ferneren Operation affinieren, was mit Hülfe von flüssigem Kalk oder einer sauerstoffhaltigen Verbindung desselben Elementes gelingt.[1])

Wir werden bei jedem Metall die zu beachtenden Vorsichtsmassregeln und die Analysen der verschiedenen Muster anführen.

A. — Chrom.

Das Chrom, dessen bedeutsame Entdeckung Vauquelin[2]) zu verdanken ist, findet bereits vielfache Verwendung. Die Oxyde und andere Verbindungen haben sich rasch Eingang in die Industrie verschafft. Wenn es als Metall bisher wenig verwendet wurde, so lag das an der Schwierigkeit der Darstellung. Man konnte es niemals in bedeutender Menge erhalten, und wenn man seine wunderbaren Eigenschaften für die Fabrikation von Chromstahl ausnützen wollte, musste man im Hochofen eine Legierung vom Eisen und Chrom, das Ferrochrom darstellen, welches sehr viel Kohlenstoff enthielt.

Das Vorhandensein von Eisen und Kohle in letzterer Verbindung hinderte die Ausdehnung dieser Untersuchung, und man kennt daher keine Legierungen von Chrom mit anderen Metallen. Die Forschungen, welche wir hiermit des Öffentlichkeit übergeben, werden wahrscheinlich gestatten, diese Lücke auszufüllen.

Darstellung von geschmolzenem, rohem Chrom. — Im Jahre 1893

[1]) Eine ziemlich grosse Zahl Metalle wurde niemals ganz rein erhalten. Einige enthalten Kohlenstoff, Silicium oder Alkalimetalle; man weiss heute, dass eine sehr kleine Menge dieser Verunreinigungen die physikalischen und auch die chemischen Eigenschaften dieser einfachen Körper wesentlich beeinflussen kann. Es scheint daher von Wichtigkeit, sorgfältig den Grad der Reinheit der im elektrischen Ofen dargestellten Metalle zu ermitteln.

[2]) Vauquelin. Sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie. *Ann. de Chim.* t. XXV. p. 21. 1797.

zeigten wir, dass es möglich sei, bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens, Chromoxyd durch Kohle mit Leichtigkeit zu reduzieren entweder in einem intermittierenden[1]) oder einem kontinuierlichen[2]) Apparate. In letzterem Fall benützten wir einen elektrischen Ofen, mit einem leichtgeneigten Kohlerohr, welches an dem oberen Ende mit dem Gemenge von Oxyd und Kohle beschickt wurde und am unteren Ende das flüssige Metall abfliessen liess. Dieses Kohlerohr wurde in unserem Ofenmodell mit Rückstrahlung und beweglichen Elektroden, welches weiter oben beschrieben wurde, erhitzt.

Mit Hülfe dieses Apparates war es uns ein leichtes, 20 kg metallisches Chrom herzustellen, welches uns zu unseren Untersuchungen diente.

Bei unseren ersten Versuchen erhielten wir, je nachdem Oxyd oder Kohle überwiegend war, ein mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges Carbid. Die Analyse der so gewonnenen verschiedenen Proben ergab folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.
Chrom	87,37	86,25	90,30	91,70
Kohlenstoff. . . .	11,92	12,85	9,47	8,60

Die so erhaltene Schmelze enthielt also ziemlich grosse Mengen Kohle. Wir erforschten die verschiedenen Bedingungen für die Bildung dieses Metalles und konnten zwei bestimmte krystallisierte Verbindungen von Chrom mit Kohlenstoff darstellen.

Carbid von der Formel C_2Cr_3. — Erhitzt man in dem Tiegel des elektrischen Ofens während 10 bis 15 Minuten metallisches Chrom in Gegenwart eines grossen Überschusses von Kohle (350 Ampères und 70 Volts), so erhält man einen zerreibbaren Schmelz-

[1]) Henri Moissan. Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute temperature. *Comptes rendus* t. CXVI, p. 349. 20. Februar 1893.

[2]) Henri Moissan. Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles. *Comptes rendus* t. CXVII. p. 679.

klumpen, gefüllt mit Krystallen eines Chromcarbids von der Formel $C_2\ Cr_3$. Es sind stark glänzende Blättchen von fettigem Aussehen, welche von concentrierter Salzsäure, von rauchender und wässeriger Salpetersäure und von Königswasser nicht, wohl aber langsam von verdünnter Salzsäure angegriffen werden. Schmelzendes Kali übt nur geringe Wirkung darauf aus, geschmolzener Salpeter zerstört sie mit Leichtigkeit. Die Dichte beträgt 6,47. Wasser wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° zersetzt. Es ist das bei hoher Temperatur stabile Carbid.

Die Analyse ergab folgende Ziffern:

	1.	2.	theoretisch.
Chrom	86,50	86,72	86,66
Kohlenstoff . . .	13,10	13,21	13,33

Carbid von der Formel CCr_4. — Bei den zahlreichen Darstellungen von geschmolzenem Chrom, welche wir ausgeführt haben, bemerkten wir mitunter, wie sich die Oberfläche der Metallstangen mit goldglänzenden Nadeln bedeckte, die oft eine Länge von 1^{cm} bis 2^{cm} erreichten und der Formel CCr_4 entsprachen. Man findet die Verbindung auch als glänzende Nadeln in den Hohlräumen, welche im Innern des geschmolzenen Chroms entstehen. Ihre Dichte beträgt 6,75.

Die Verbindung ergab bei der Analyse:

	1.	2.	3.	theoretisch.
Chrom	94,22	94,02	—	94,55
Kohlenstoff . . .	5,40	6,11	5,24	5,45

Krystallisiertes Chrom. — Wir trachteten das Roh-Chrom durch Erhitzen mit einem Überschuss von Oxyd zu affinieren. Das Metallcarbid wurde in grobe Stücke zerschlagen, in einen Kohletiegel gebracht, welcher sorgfältig mit Chromoxyd ausgekleidet ist und mit demselben Oxyd bedeckt. Dieses Gemenge wird neuerdings der Temperatur des elektrischen Ofens ausgesetzt; das Oxyd an der Oberfläche schmilzt, hierauf beginnt auch das Metall zu schmelzen und verliert dann nach und nach den ganzen Kohlen-

stoff, welchen es enthält. Erhitzt man das so dargestellte Chrom im Chlorstrom, so entsteht flüchtiges Chlorid, ohne dass eine Spur Kohle zurückbleibt. Die völlige Entfernung des Kohlenstoffes gelingt also in diesem Falle sehr gut; das Metall ist aber mit Sauerstoff gesättigt, es ist, was man in der Metallurgie ein gebranntes Metall nennt.

Wir führten hierauf die Affinierung des Roh-Chroms mit geschmolzenem Kalk aus, und es gelang uns unter Anwendung von je 500 g davon auf 1 kg Metall den grösseren Teil des im Chrom enthaltenen Kohlenstoffs zu entfernen. Kohlenstoff und Kalk verbinden sich ja bekanntlich ausserordentlich leicht unter Bildung von Calciumcarbid.[1])

Diese Reaktion machten wir uns zu Nutze, und erhielten meist ein fein körniges Metall, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 1,5 und 1,9 pCt. schwankte. Wenn das Chrom so gereinigt ist, krystallisiert es sehr leicht, trotzdem es noch eine kleine Menge Kohlenstoff enthält. Wir erhielten oft sehr schöne Trichter von krystallisiertem Chrom, worin die Krystalle eine Länge von 3 bis 4^{mm} erreichten, und beim ersten Anblick die Gestalt von Würfeln und Oktaedern zeigten. Ihre Anordnung erinnert an die der Krystallmassen von Wismut.

Frémy hatte bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, krystallisiertes Chrom durch Einwirkung von Natrium auf Chromchlorid zu erhalten.

Kohlenstofffreies Chrom. — Auch mit der eben beschriebenen Affinierungsmethode durch geschmolzenen Kalk konnte kein völlig kohlenstofffreies Metall gewonnen werden. Wir beobachteten in der That, dass eine umgekehrte Reaktion eintrat, in Gegenwart des flüssigen Kalkes und der Ofengase, wenn das Chrom genügend rein war. Das ganze Metall wurde in eine sehr gut krystallisierte Doppelverbindung von Chromoxyd und Kalk übergeführt.

[1]) Henri Moissan. Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps. *Comptes rendus* t. CXVIII. p. 501.

Aus dieser so leicht in unseren elektrischen Öfen entstehenden Doppelverbindung formten wir einen Mantel in einem Ofen aus gelöschtem Kalk, und in der Mitte davon schmolzen wir das rohe Chrom nochmals. Dann vollzieht sich die Affinierung; man erhält ein glänzendes Metall, welches sich leicht feilen und polieren lässt. Es ist das reine Chrom, in welchem sich bei der Analyse keine Spur von Kohlenstoff mehr nachweisen lässt.

Physikalische Eigenschaften. — Die Dichte des reinen Chroms wurde bei 20° als 6,92 bestimmt. (Durchschnitt von drei Bestimmungen.) Sie unterscheidet sich, wie man sieht, ein wenig von der bisher angegebenen.

Im Sauerstoffgebläse, in der Spitze des blauen Kegels, liefert das rohe Chrom glänzende Funken, verbrennt teilweise, scheint aber nur oberflächlich zu schmelzen infolge der bei dieser Verbrennung entwickelten Wärmemenge. Das Schmelzen ist niemals vollständig, immer nur an der Oberfläche, und der geschmolzene Teil ist noch reich an Kohlenstoff. In dem geschlossenen Kalkofen, dessen sich Deville und Debray zum Schmelzen des Platins bedienten, konnten wir rohes Chrom mit 2 pCt. Kohlenstoff mit dem Knallgasgebläse in 45 Minuten nicht verflüssigen. Das Stück Schmelze, welches von dem Ende des blauen Kegels getroffen wurde, war allein teilweise geschmolzen infolge des früher besprochenen Oxydationsvorganges.

Wenn das Chrom gut von Kohlenstoff befreit ist, verbrennt es schnell und seine Verbrennung im Gebläse geht noch mit stärkerer Lichterscheinung vor sich, als die des Eisens. Die Oxydation vollzieht sich rapid, und es hinterbleibt nach dem Experiment ein abgerundetes Stück von geschmolzenem Chromoxyd.

Reines Chrom ist schwerer schmelzbar als rohes Chrom; sein Schmelzpunkt liegt bedeutend höher als der des Platins und kann mit dem Sauerstoffgebläse nicht erreicht werden. Dagegen erscheint geschmolzenes Chrom im elektrischen Ofen als glänzende leicht bewegliche Flüssigkeit vom Aussehen und der Beweglichkeit des Quecksilbers. Man kann es sogar aus dem elektrischen Ofen entfernen und in eine Form giessen. Durch Ausnützung der von

einem Strom von 1000 Ampères und 70 Volts erzeugten Wärme konnten wir in einem Ofen von entsprechenden Dimensionen auf einmal 10 kg. affinierte Chromschmelze darstellen und giessen.

Diese Schmelze hatte folgende Zusammensetzung:

Chrom	97,14
Kohlenstoff	1,69
Eisen	0,60
Silicium	0,39
Calcium	Spuren.

Reines Chrom, welches gut von Eisen befreit ist, zeigte keine Wirkung auf die Magnetnadel.

Das Chromcarbid, C_2Cr_3 ritzt Quarz mit Leichtigkeit, auch noch Topas, hat aber keine Wirkung auf Korund. Das Carbid CCr_4 ritzt Glas tief, Quarz etwas schwieriger. Reines Chrom hat keine Wirkung auf Quarz und ritzt Glas nur sehr schwer. Einzelne Stücke besonders reines Chrom ritzten auch Glas nicht mehr.

Feinkörniges rohes Chrom mit 1,5 bis 3 pCt. Kahlenstoffgehalt kann nur mit Diamanträdchen bearbeitet und poliert werden.

Dagegen kann reines, ganz kohlenstofffreies Chrom leicht gefeilt werden, die Politur des Eisens annehmen und schönen Glanz, etwas weisser, als letzteres Metall zeigen.

Chemische Eigenschaften. — Rohes Chrom wird an der Luft durch Kohlensäure und Feuchtigkeit nicht angegriffen. Reines gut poliertes Chrom wird leicht nach einigen Tagen in feuchter Luft matt; diese leichte Oxydation ist aber nur oberflächlich und nicht andauernd. Man kann also das Chrom als an der Luft unveränderlich betrachten.

In Sauerstoff auf 2000° erhitzt, verbrennt es unter lebhaftem Funkensprühen mit intensiverem Glanze als Eisen.

Chromfeile, in Schwefeldampf auf 700° erhitzt, geht unter Erglühen in Chromsulfid über.

Reines Chrom in einem Kohlemantel in heftigem Schmiedefeuer erhitzt, liefert, ohne zu schmelzen, das in Nadeln krystalli-

sierte Carbid $C\,Cr_4$. Das Chrom vermag sich also wie Eisen zu cementieren. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens entsteht die krystallisierte Verbindung $C_2\,Cr_3$.

Silicium verbindet sich leicht mit Chrom. Erhitzt man ein Gemenge von Chrom und Silicium im elektrischen Ofen, so erhält man ein sehr gut krystallisiertes Silicid von grosser Härte, welches Rubin leicht ritzt, und von Säuren, Königswasser, schmelzendem Ätzkali und Salpeter nicht angegriffen wird.

Bor verbindet sich mit Chrom im elektrischen Ofen unter gleichen Bedingungen und liefert eine gut krystallisierte Verbindung von grosser Härte, die von Säuren nur schwer angegriffen wird.

Chlorwasserstoffgas wirkt auf Chrom bei dunkler Rotglut unter reichlicher Bildung von krystallisiertem Chlorid.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure greift Chrom in der Kälte langsam, in der Wärme energischer an. Verdünnte Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung; bei Siedehitze ist die Einwirkung ziemlich lebhaft. Unter Einwirkung eines elektrischen Stromes vollzieht sich die Lösung auch in verdünnter Säure, wenn sich das Chrom am positiven Pole befindet.

Concentrierte Schwefelsäure bewirkt mit Chrom bei Siedehitze eine Entwicklung von schwefliger Säure, und die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Färbung an. Verdünnte Säure wirkt in der Wärme langsam ein; vollzieht sich diese Einwirkung bei Luftabschluss, so entsteht krystallisiertes blaues Chromsulfat, welches ich vor längerer Zeit beschrieben habe[1]).

Rauchende Salpetersäure und Königswasser wirken weder in der Kälte noch in der Wärme auf Chrom ein; mit verdünnter Salpetersäure vollzieht sich die Einwirkung sehr langsam.

Gepulvertes Chrom wird von einer Quecksilberchloridlösung sehr langsam angegriffen.

In einem Schwefelwasserstoffstrom bei 1200° wird Chrom vollständig in ein krystallinisches geschmolzenes Sulfid übergeführt.

[1]) Henri Moissan. Sur la préparation et les propriétés du protochlorure et du sulfate du protoxyde de Chrome. *Comptes rendus* t. XCII. p. 792.

Kohlensäure greift bei derselben Temperatur Chrom oberflächlich an; das Metall bedeckt sich mit einer grünen Schicht Oxyd, vermengt mit Kohle.

Kohlenoxyd wird von dem Chrom bei 1200° reduziert unter Bildung eines oberflächlichen Überzuges von Oxyd und Carburierung des Metalles. Aus dieser Reaktion kann man die Schwierigkeit der Affinierung erkennen; sie erklärt, warum man nicht einmal in Tiegeln aus ungelöschtem Kalk im Schmiedeofen kohlenstofffreies Chrom erhalten kann.

Geschmolzener Salpeter wirkt auf Chrom bei Dunkelrotglut energisch ein; das Experiment ist viel schöner, wenn man statt Salpeter geschmolzenes Kaliumchlorat verwendet; das Chrom bewegt sich unter glänzender Feuererscheinung auf dieser Flüssigkeit, wie Kalium auf Wasser.

Geschmolzenes Ätzkali greift Chrom bei Dunkelrotglut nicht merklich an.

Affinierung eines technischen Ferrochroms im elektrischen Ofen. — Geschmolzener Kalk zur Affinierung einer kohlenstoffreichen Rohschmelze kann auch einige Anwendung in der Industrie finden. Geht man zum Beispiel von einem technischen Ferrochrom mit 60% Chrom, welches im Cupolofen erhalten wurde, aus, so kann man durch Schmelzen im elektrischen Ofen unter einem Bade von flüssigem Kalk dasselbe rasch von Kohlenstoff befreien.

Dies wird von folgenden Analysen klar gezeigt. Ein Ferrochrom aus Saint-Chamond hatte nach der Verbrennung in Sauerstoff einen Gesamt-Kohlenstoffgehalt von 7,3%. Nach einmaligem Schmelzen unter einer Schicht von geschmolzenem Kalk enthielt es nur noch 5%, endlich nach einer zweiten Schmelze nur noch 0,1% Kohlenstoff; man konnte damit als technischem Produkte eine grosse Menge Chrom in irgend einen Stahl einführen, ohne den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen.

Eine zweite Versuchsreihe wurde an einem ähnlichen krystal-

linischen Produkt ausgeführt, welches nach unseren Analysen enthielt:

Chrom	61,81
Eisen	30,02
Gesamt-Kohlenstoff . .	7,53
Schlacken	0,33
	99,69

Dieses Ferrochrom wurde in Stücke zerschlagen und unter einem Bade von flüssigem Kalk geschmolzen; es hinterblieb ein metallischer Regulus von schönem Aussehen und feinerem Korn, der nur mehr 4,2 % Gesamt-Kohlenstoff enthielt.

Dieselbe Operation wurde ein zweites Mal ausgeführt, wobei man darauf achtete, die Affinierung nicht so lange dauern zu lassen; das so erhaltene Metall lieferte folgende Zahlen:

Chrom	64,00
Eisen	35,12
Gesamt-Kohlenstoff . .	0,70
Schlacken	0,22
	100,04

In diesem ganz bestimmten Fall kann also geschmolzener Kalk, welcher mit Kohle so ausserordentlich leicht Calciumcarbid bildet, dazu dienen, ein Rohmetall zu affinieren, es von Kohlenstoff zu befreien.

Diese Erfahrungen werden voraussichtlich in der Industrie verwertet werden.

Behandlung von natürlichem Chromeisen im elektrischen Ofen. — In Folge des leichten Gelingens der Reduktion von Chromoxyd im elektrischen Ofen gelangten wir dazu, gewisse stark chromhaltige Minerale derselben Behandlung zu unterwerfen, so z. B. das Chromeisen, welches in der Natur in mitunter gut krystallisierten Massen vorkommt und der Formel $Fe\,O.\,Cr_2\,O_3$ entspricht.

Es genügt, dieses Mineral in grobes Pulver zu zerreiben, eine

dem Sauerstoffgehalt entsprechende Menge Kohle hinzuzufügen und das ganze im elektrischen Ofen zu erhitzen. Wir operierten mit 2 kg Substanz und einem Strom von 1000 Ampères und 60 Volts und erhielten in wenigen Minuten einen vollständig geschmolzenen Klumpen von Ferrochrom von folgender Zusammensetzung:

Chrom	60,9
Eisen	31,6
Gesamt-Kohlenstoff . . .	6,1
Silicium	1,1
	99,7

Wir haben schon im Februar 1893 vorgeschlagen, dieses Produkt zur Darstellung von Alkalichromaten zu verwenden. Man könnte das grobgepulverte Ferrochrom in ein Bad von geschmolzenem Kalium- oder Natriumnitrat eintragen; es würde so unlösliches Eisenoxyd und in Wasser lösliches Alkalichromat entstehen, welches man trennen und durch Krystallisation reinigen kann.

Schlussfolgerungen. — Man ist also bei Ausnützung der gewaltigen Hitze des elektrischen Bogens in der Lage, rohes geschmolzenes Chrom in grosser Menge darzustellen. Diese Schmelze, welche so ziemlich der Formel CCr_4 entspricht, kann entweder durch geschmolzenen Kalk oder durch die Doppelverbindung von Kalk mit Chromoxyd affiniert werden. Das gewonnene Metall ist schwerer schmelzbar als Platin, lässt sich feilen und gut polieren und wird an der Luft nicht angegriffen. Durch Säuren sehr wenig angreifbar, widersteht es Königswasser und geschmolzenem Ätzkali.

Mit Hülfe dieser Darstellungsmethode von Chrom wird man im Stande sein, die Untersuchung der Legierungen dieses Metalles mit Erfolg in Angriff zu nehmen. Mit Kupfer hat man bereits sehr interessante Resultate erhalten.

Reines Kupfer mit 0,5 % Chrom legiert, erlangt nahezu doppelte Widerstandsfähigkeit; die Legierung lässt sich gut polieren und verändert sich weniger als Kupfer in Berührung mit feuchter Luft.

B. — Mangan.

Die Anwendung des elektrischen Ofens gestattet es, die langwierige und schwer zu erreichende Reduktion des Manganoxyds in einen bequemen Vorlesungsversuch zu verwandeln[1]).

Reines Manganoxydul wird mit Kohle gemischt und im Bogen erhitzt. Bei Anwendung eines Stromes von 300 Ampères und 60 Volts ist die Reduktion nach 5 oder 6 Minuten beendet. Am Boden des Tiegels hinterbleibt ein Satz von 100—120 g Mangancarbid.

Mit einem Bogen von 100 Ampères und 50 Volts geht die Reduktion langsamer von statten und nimmt dann 10 bis 15 Minuten in Anspruch.

Arbeitet man mit Kohle im Überschuss, so sättigt sich das Mangan mit Kohlenstoff und man erhält Schmelzen, die bei der Analyse folgende Zahlen liefern

	1.	2.	3.	4.
Mangan	85,00	85,82	90,60	94,06
Kohlenstoff . . .	14,59	13,98	10,20	6,35

Vollzieht sich die Reduktion in Gegenwart eines Überschusses von Oxyd, so wird die Menge Kohlenstoff bedeutend verringert, und man findet in einzelnen Schmelzen nur mehr 4 bis 5 % Kohle. Enthält das so erhaltene Roh-Mangan nur wenig Kohlenstoff, so kann man es ganz gut in offenen Gefässen aufbewahren; sobald aber mehr Kohlenstoff vorhanden ist, wird es durch die Feuchtigkeit der Luft alsbald zersetzt. Kleine Stückchen in

[1]) Auch die Oxyde von Nickel und Kobalt werden durch Kohle im elektrischen Ofen rasch reduziert. Wir erhielten Schmelzen, mit

	1.	2.	3.
Nickel	86,10	87,62	94,40
Gesamt Kohlenstoff . .	13,47	11,90	6,19

Ein Muster Kobalt, welches mit überschüssigem Oxyd dargestellt worden war, ergab bei drei aufeinanderfolgenden Analysen:

Kohlenstoff (Prozente)	0,726	0,732	0,741

Wasser oxydieren sich in 24 Stunden unter Bildung eines Gasgemenges von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff.

Je mehr sich der Kohlenstoffgehalt dem des Mangancarbids nähert, desto schneller geht die Zersetzung durch die feuchte Luft vor sich. Das Mangancarbid $C\,Mn_3$ wurde von Troost und Hautefeuille entdeckt; wir werden später auf seine Eigenschaften zurückzukommen, Gelegenheit haben.

Will man eine ziemlich grosse Menge Manganmetall mit Hülfe eines stärkeren Bogens darstellen, so wird die Ausbeute sehr schwach infolge der leichten Flüchtigkeit des Mangans. Man verliert eine bedeutende Menge Metall in Dampfform.

Um eine allzu starke Wärmewirkung zu vermeiden, erhitzten wir das Reduktionsgemisch in einem bedeckten Kohletiegel und erhielten so metallische Schmelzen von 400 g bis 500 g mit folgender Zusammensetzung:

	1.	2.
Mangan	95,20	96,12
Kohlenstoff	4,50	3,60

Erhitzt man dieses Rohmangan im Schmiedeofen in einer Hülle aus Oxyd, so wird es oberflächlich affiniert und liefert ein weiches Metall, welches sich leicht feilen lässt. Wenn Mangan keinen Kohlenstoff enthält, ritzt es Glas nicht.

Geht man von möglichst reinem Braunstein aus (97,5 %), den man zuerst im Perrot'schen Ofen ausgeglüht und dann mit Kohlenstoff gemischt hat, so erhält man mit 500 Ampères und 50 Volts im geschlossenen Tiegel eine Schmelze, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	1.	2.
Mangan	89,78	91,13
Gesamt-Kohlenstoff . .	7,59	6,41
Schlacken	2,06	1,78

Die Ausbeute betrug 96 % des verwendeten Oxydes. Ich halte diese Reaktion zur technischen Darstellung von metallischem

Mangan für leicht anwendbar; da die Affinierung dieses Metalles in flüssigem Zustande bei Gegenwart eines Überschusses von Oxyd sehr gut von statten geht, könnte man so von Kohlenstoff und Silicium freies Mangan gewinnen.

C. — Molybdaen.

Molybdaen erhält man in Pulverform bei der Reduktion des Dioxydes durch reinen Wasserstoff in Dunkelrotglut und Erhitzen des erhaltenen Metalles im Chlorwasserstoffstrom.

Das Molybdaen wurde bisher als unschmelzbar angesehen. Henri Debray[1]) konnte mit grosser Schwierigkeit im Knallgasgebläse rohes Molybdaen mit 4 bis 5 % Kohlenstoff zum Schmelzen bringen.

Darstellung von Molybdaen. — Zur Darstellung des Molybdaens gingen wir von reinem molybdaensaurem Ammon aus, welches gepulvert und in einen Tiegel aus feuerfester Erde mit einem Fassungsraum für 1 kg gebracht wurde. Der Tiegel wurde bedeckt im Perrot'schen Ofen durch $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten erscheint das Oxyd in Form eines dichten Staubes von grauvioletter Farbe und entspricht der Formel MoO_2 [2]). Eine Operation liefert 760 g bis 770 g Oxyd.

Dieses Oxyd wird mit Kohle gemischt und im Tiegel unseres elektrischen Ofens erhitzt. Bei Vorversuchen mit einem Überschuss von Kohlenstoff erhielten wir nach 7 bis 8 Minuten mit einem Strome von 350 Ampères und 70 Volts Schmelzen, welche enthielten:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	9,77	9,88	9,90

[1]) Debray. Recherches sur le molybdène *Comptes rendus* t. XLVI. p. 1098; 1858.

[2]) Methode von Bucholz zur Darstellung des Dioxydes.

Hierauf nahmen wir die Darstellung unter folgenden Bedingungen in Angriff. Das, wie eben beschriebene, calcinierte Oxyd, wurde mit feingepulverter Zuckerkohle in dem Verhältnis:

Oxyd . . . . . 300 g
Kohle . . . . . 30 g

gemischt. In diesem Gemenge befindet sich das Oxyd der Kohle gegenüber in grossem Überschuss. Das Pulver wird sorgfältig in einen Kohletiegel gefüllt und 6 Minuten lang der Wirkung eines Bogens von 800 Ampères und 60 Volts ausgesetzt. Man muss das völlige Schmelzen des Metalles vermeiden, um eine feste Schicht des Gemenges in Berührung mit dem Tiegel zu lassen, der von dem flüssigen Molybdaen energisch angegriffen werden würde.

Man erhält unter diesen Umständen ein vollständig kohlenstofffreies Metall und kann leicht in einer Stunde mehr als 2 kg davon darstellen.

Dauert diese Operation länger als sechs Minuten, so wird das Molybdaen flüssig, greift den Tiegel an und sättigt sich mit Kohlenstoff; man erhält eine graue, sehr harte, spröde Schmelze.

Bei einem anderen Versuche mit Hülfe eines elektrischen Ofens mit einer Höhlung von 5 bis 6 Liter stellten wir auf einmal 8 kg Roh-Molybdaen dar, welches man mit Leichtigkeit giessen konnte. Derselbe Versuch wurde wiederholt und ergab einen Guss von 10,2 kg.

Endlich hat seit der Veröffentlichung meiner Untersuchungen in den Comptes rendus de l'Académie des Sciences[1]) einer meiner Schüler, Guichard[2]), Roh-Molybdaen in bedeutender Menge erhalten durch Reduktion von natürlichem Molybdaenit mit Kohle im elektrischen Ofen. Die so gewonnene Schmelze enthielt keinen Schwefel und ergab bei der Analyse:

[1]) H. Moissan. Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium. *Comptes rendus* t. CXVI. p 1225; 29. Mai 1893; et préparation du molybdène pur fondu. *Comptes rendus* t. CXX. p. 1320. 17. Juni 1895.

[2]) Guichard. *Comptes rendus* t. CXXII. p. 1270.

Molybdaen	91,80
Eisen	2,10
Gesamt-Kohlenstoff	6,64

Diese neue Reduktion scheint mir grosse Bedeutung zu besitzen, da man mit ihrer Hülfe Molybdaen mit grösserem oder geringerem Kohlenstoffgehalt durch einfache Behandlung des Minerals im elektrischen Ofen gewinnen können wird.

Roh-Molybdaen. — Dieses besitzt eine Dichte von 8,6 bis 8,9, je nach seinem Kohlenstoffgehalt und schmilzt viel leichter als reines Molybdaen, wenn es mit Kohlenstoff gesättigt ist. Enthält es viel Kohlenstoff, so ist es grau und spröde; mit 2,5 pCt. Kohlenstoff wird es weiss und kann auf dem Ambos nur sehr schwer zerschlagen werden. Es zeigt alle Kennzeichen des von Debray untersuchten Molybdaens, löst Kohlenstoff rasch auf und scheidet denselben beim Erkalten als Graphit wieder aus, ganz wie Roheisen; wenn es dagegen mit Kohlenstoff gesättigt ist, liefert es ein in feinen Nadeln krystallisiertes Carbid.

Das graue Roh-Molybdaen ist sehr hart; es ritzt Stahl und Quarz. Geschmolzen bildet es eine sehr bewegliche Flüssigkeit und lässt sich giessen unter lebhaftem Funkensprühen und Entwicklung reichlicher Dämpfe von Molybdaensäure.

Die Analysen ergaben:

	weisser Guss			grauer Guss	
	1.	2.	3.	4.	5.
Molybdaen	95,83	—	—	—	92,46
Gebundener Kohlenstoff . .	3,04	3,19	2,53	4,90	5,50
Graphit	—	—	—	—	1,71
Schlacken	0,74	0,53	0,62	—	—

Molybdaencarbid. — Diese Verbindung wird durch Erhitzen von Molybdaendioxyd mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Das beste Mengenverhältnis ist 250 g Dioxyd, 50 g Kohle. Man erhitzt 8 bis 10 Minuten mit einem Strome

von 800 Ampères und 50 Volts. Arbeitet man mit einem Überschuss von Kohle, so findet man dieselbe in der Masse als Graphit vor.

Die erhaltene Schmelze zeigt einen glänzend weissen, krystallinischen Bruch, lässt sich leicht spalten und zerspringt auf dem Ambos rasch; man kann daraus kleine deutliche krystallisierte längliche Prismen absondern. Die Dichte beträgt 8,9 und die Zusammensetzung entspricht der Formel Mo_2C.

Analyse. — Bei den verschiedenen in diesem Kapitel untersuchten Mustern wurde das Molybdaen nach Lösung in Salpetersäure als molybdaensaures Quecksilber gefällt, und schliesslich als Dioxyd gewogen. Enthielt das Carbid keinen Graphit, so wurde der Kohlenstoff durch reines trockenes Chlor getrennt und durch Verbrennung im Sauerstoffstrome nach dem Gewicht der erhaltenen Kohlensäure bestimmt. Nach dieser Methode erhält man immer etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff.

	6.	7.	8.	theoretisch für Mo_2C.
Molybdaen	93,82	—	—	94,12
Gebundener Kohlenstoff	5,62	5,53	5,48	5,88
Graphit	—	—	—	—
Schlacken	0,17	—	—	—
	99,61			

Enthält das Carbid Graphit, so behandelt man es in einem Standkolben mit Salpetersäure und leitet einen Sauerstoffstrom hindurch. Die entwickelten Gase lässt man ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr passieren, der Wasserdampf wird durch ein Rohr mit Schwefelsäure-Bimsstein, die Kohlensäure durch Kali aufgefangen. Aus der Gewichtszunahme des Kalirohres bestimmt man die Kohlensäure und den Kohlenstoff. Die saure Flüssigkeit in dem Kolben giebt nach dem Filtrieren und Waschen den Graphit, und das Molybdaen wird hierauf durch Quecksilbernitrat gefällt.

Mit dieser neuen Methode erzielten wir folgende Resultate:

	9.	10.
Molybdaen	92,60	91,90
Gebundener Kohlenstoff . .	5,15	5,43
Graphit	1,61	1,98

Rechnet man den Graphit ab und bezieht das Molybdaen auf Kohlenstoff, so erhält man folgende Zahlen:

	9.	10.	theoretisch für Mo_2C
Molybdaen	94,45	94,10	94,12
Gebundener Kohlenstoff . .	5,55	5,90	5,88

Reines geschmolzenes Molybdaen. — Reines Molybdaen hat eine Dichte von 9.01, ist so leicht dehnbar wie Eisen und lässt sich feilen und polieren und in der Wärme schmieden. Es ritzt weder Quarz noch Glas. Frei von Kohlenstoff und Silicium oxydiert es sich an der Luft unterhalb der dunkeln Rotglut nicht besonders. Man kann es mehrere Tage unverändert in gewöhnlichen oder kohlensäurehaltigem Wasser aufbewahren. Unterhalb der dunkeln Rotglut, an der Luft bedeckt es sich wie Stahl mit einem irisierenden Häutchen. Bei 600° beginnt die Oxydation unter Bildung von Molybdaensäure, welche sich langsam verflüchtigt

Erhitzt man ein Stück Molybdaen mehrere Stunden hindurch auf einem Verbrennungsofen in einem geneigten Porzellanrohre, so erhält man im oberen Teile des Rohres eine Gewebe von Molybdaensäurekrystallen. Das Metall ist von keinem anderen Oxyd bedeckt und verschwindet schliesslich sogar, unter Hinterlassung schön krystallisierter Molybdaensäure. Erhitzt man ein Stük Molybdaen im Gasgebläse, so entweichen Dämpfe von Molybdaensäure in bedeutender Menge. Erhitzt man es im Knallgasgebläse, so verbrennt es ohne zu schmelzen unter Bildung reichlicher Dämpfe von Molybdaensäure und eines blauen schmelzbaren Oxydes. Erhitzt man es endlich in einem Strom reinen Sauerstoffs, so fängt es zwischen 500° und 600° Feuer, und wenn der

Sauerstoffstrom genügend lebhaft ist, kann die Verbrennung ohne weitere Wärmezufuhr von aussen her fortdauern.

Diese Verbrennung vollzieht sich mit lebhafter Feuererscheinung und kann einen schönen Vorlesungsversuch abgeben.

Geschmolzenes Kaliumchlorat greift Molybdaen heftig an. Es genügt, das Chlorat zu schmelzen und auf die Oberfläche ein Stückchen Molybdaen zu werfen, so beginnt letzteres zu glühen und sich auf der Flüssigkeit zu drehen. Die Reaktionstemperatur steigt rasch; das Molybdaen verbrennt mit Flammenerscheinung, und es entwickeln sich reichliche weisse Dämpfe von Molybdaensäure, die in der Luft als leichte weisse Fäden schweben bleiben. Manchmal erhitzt sich das Molybdaenstückchen so stark, dass es die Wand der Schale durchbohrt, die durch Berührung mit dem Metall geschmolzen wird.

Kaliumnitrat liefert unter gleichen Bedingungen eine identische, wenn auch weniger heftige Reaktion unter Bildung von molybdaensaurem Alkali.

Erhitzt man ein Gemenge von Molybdaen und braunem Bleioxyd in einem Reagensrohre, so tritt eine sehr grosse Licht- und Wärmeentwicklung ein.

Schwefel wirkt bei 440° nicht ein, Schwefelwasserstoff dagegen führt Molybdaen bei 1200° in amorphes blaugraues Sulfid über, welches die Eigenschaften des Molybdaenits besitzt und beim Reiben auf Papier einen schwarzen Strich hinterlässt.

Molybdaen in Stücken wird in der Kälte von Fluor nicht angegriffen; ist das Metall aber grob gepulvert, so entsteht ein flüchtiges Fluorid ohne Feuererscheinung. Chlor greift Molybdaen bei dunkler Rotglut ohne besonderes Erglühen an; Brom ohne grosse Heftigkeit bei Kirschrotglut. Jod ist bei der Temperatur des weichwerdenden Glases ohne Einwirkung. Die Fluoride von Silber; Zink und Blei werden zersetzt, jedoch ohne Bildung flüchtiger Fluoride.

Gelinde erhitztes Phosphorpentachlorid greift Molybdaen an, unter Bildung eines flüchtigen Chlorides, welches sich an feuchter Luft sehr leicht verändert und eine schöne blaue Färbung annimmt.

Diese Reaktion tritt bei den meisten Molybdaenverbindungen ein; beim Metall, bei den Oxyden, dem Sulfid, bei Molybdaensäure und den molybdaensauren Salzen; sie kann zum raschen Nachweis von Molybdaen und seinen Verbindungen dienen, und wird folgendermassen ausgeführt:

In ein Reagensrohr bringt man ein Stück der zu prüfenden Substanz, setzt etwas Phosphorpentachlorid hinzu und erhitzt langsam. Es entstehen rötliche Dämpfe von Molybdaenchlorid und Molybdaenoxychlorid, welche sich zu einem mehr oder weniger dunkelbraunen Ringe verdichten. Ist die Menge Molybdaen sehr gering, so ist der Ring mit Mühe sichtbar. Dann genügt es, ihn einige Minuten der Feuchtigkeit auszusetzen und man sieht, wie eine intensiv blaue Färbung eintritt in Folge der Bildung des Hydrates.

Die Einwirkung der Halogene auf reines Molybdaen ist ungefähr dieselbe wie auf Roh-Molybdaen. Diese Versuche sind übrigens von verschiedenen Forschern wie Bucholz, Berzelius, Debray, beschrieben worden. Wir wollen nur daran erinnern, dass es genügt, wenn Fluorwasserstoff das Molybdaen nicht angreift, einen Tropfen Salpetersäure zuzusetzen, worauf die Einwirkung sofort beginnt und energisch andauert. Mit einem Gemenge gleicher Teile bei den Säuren erfolgt vollständige Lösung; man erhält eine rosenfarbige Flüssigkeit, die mit Ferrocyankalium nur eine intensive rotbraune Färbung, aber keinen Niederschlag giebt. Nach einigen Stunden erstarrt die Masse gallertartig.

In einem Stickstoffstrom bei 1200° giebt Molybdaen in Stücken oder in Pulverform keine Verbindung.

Phosphor wirkt bei der Temperatur des schmelzenden Glases nicht ein.

Bor verbindet sich mit Molybdaen bei der Temperatur des elektrischen Ofens und giebt einen Schmelzklumpen von eisengrauer Farbe, welcher mit prismatischen Nadeln ausgekleidete Hohlräume enthält.

Unter denselben Bedingungen entsteht mit Silicium eine krystallisierte Siliciumverbindung, die im Knallgasgebläse nicht schmilzt.

Bei der Einwirkung von Kohlenstoff wollen wir uns einige Augenblicke aufhalten. Die Einwirkung auf flüssiges Molybdaen haben wir bereits weiter oben erörtert, brauchen daher nicht darauf zurückzukommen.

Reines Molybdaen ist, wie früher beschrieben, ein ziemlich weiches Metall, welches sich sehr leicht feilen lässt und nicht einmal Glas ritzt. Erhitzt man ein Stück Molybdaen mehrere Stunden hindurch nahe bei 1500°, in der Mitte einer Masse pulverisierter Kohle, so wird es cementiert, nimmt eine kleine Menge Kohlenstoff auf und die Härte wächst.

Erhitzt man reines Molybdaen in einem Sauerstoffstrom, so wird vorgelegtes Barytwasser nicht getrübt. Wenn das Metall cementiert ist, so entsteht beim Erhitzen zur Rotglut in einem Sauerstoffstrom, in vorgelegtem Barytwasser ein weisser Niederschlag von Baryumcarbonat.

Es ist dann auch im Stande, Glas zu ritzen. Erhitzt man es auf 300° und taucht es hierauf plötzlich in kaltes Wasser, so wird es gehärtet und spröde und erlangt einen solchen Härtegrad, dass es Bergkrystall ritzt.

Umgekehrt, wenn wir Roh-Molybdaen mit 4% Kohlenstoff, welches grosse Härte und Sprödigkeit besitzt, mehrere Stunden hindurch in einer Hülle aus Molybdaendioxyd erhitzen, so affiniert es sich und kann an der Oberfläche gefeilt und poliert werden.

Ich schreibe diese Decarburierung des festen Rohmetalls bei einer sehr weit von dem Schmelzpunkte entfernten Temperatur der leichten Diffusion der Molybdaensäuredämpfe durch das Metall hindurch zu, und glaube, dass diese Eigenschaften in der metallurgischen Praxis einige Anwendung finden können.

Will man aus einem mit Sauerstoff gesättigten Metall, wie das, welches man in der ersten Periode des Bessemerprozesses erhält, diesen Sauerstoff entfernen, so setzt man Mangan hinzu, welches sich leichter oxydiert als Eisen und dann in die Schlacken übergeht (Troost und Hautefeuille). Man hat auch Aluminium

vorgeschlagen, welches gute Resultate gab, weil es leicht verbrennlich ist, d. h. Sauerstoff bindet; es bietet aber den Nachteil, dass es feste Thonerde bildet. Ich glaube, dass Molybdaen hiezu Verwendung finden könnte und den Vorteil böte:

1. Ein flüchtiges Oxyd, die Molybdaensäure, zu liefern, welche sofort in gasförmigem Zustand entweichen und die ganze Masse durcheinandermischen würde,

2. Bei Verwendung in geringem Überschuss in dem Bade ein Metall zu hinterlassen, welches sich schmieden und härten lässt, wie Eisen.

Das pulverförmige Molybdaen, welches man bisher in der Technik zu verwerten trachtete, kann dieselben Dienste nicht leisten, weil es auf dem Bade in Berührung mit der Luft rasch verbrennt, ohne vorher irgend eine Aktion bewirkt zu haben.

Analyse des reinen Molybdaens.

	11.	12.	13.	14.
Molybdaen . . .	99,98	99,37	99,89	99,78
Kohlenstoff . . .	0,00	0,01	0,00	0,00
Schlacke	0,13	0,28	0,08	0,17

Schlussfolgerungen. — Molybdaen kann im elektrischen Ofen rein und geschmolzen erhalten werden. In reinem Zustande hat dies Metall eine Dichte von 9,01, ist so dehnbar wie Eisen und kann in der Kälte gefeilt, in der Wärme geschmiedet werden. Erhitzt man es in einer Kohlenhülle, so cementiert es sich und liefert durch Härten einen Stahl von viel grösserer Härte als reines Molybdaen. Umgekehrt verliert Rohmolybdaen beim Erhitzen in einer Oxydmasse seinen Kohlenstoff, affiniert sich und nimmt die Eigenschaften des reinen Molybdaens an.

Mit einem Überschuss von Kohle bildet Molybdaen im elektrischen Ofen ein bestimmtes, krystallisiertes und stabiles Carbid von der Formel CMo_2.

D. — Wolfram.

Ich habe am 29. Mai 1893[1]) veröffentlicht, dass es leicht sei, im elektrischen Ofen Roh-Wolfram in grosser Menge darzustellen, und dass man sodann dieses Rohmetall durch Schmelzen mit einem Überschuss von Wolframsäure affinieren könne.

Darstellung des Roh-Wolframs. — Das Gemenge aus Wolframsäure und Kohle wird in dem Tiegel meines elektrischen Ofens ungefähr 10 Minuten lang mit einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts erhitzt. Man erhält eine metallische Schmelze von ca. 120 g. Das so gewonnene glänzende sehr harte Metall besitzt weisse Farbe und sehr feines Korn, wenn Kohlenstoff nicht im Überschusse verhanden war. Dagegen zeigen die Muster 3 und 4 ein glimmerartiges Aussehen und enthalten Graphitblättchen.

Vier Muster ergaben:

	1.	2.	3.	4.
Gesamt-Kohlenstoff	0,64	2,74	4,56	6,33

Darstellung des reinen Metalles. — Man kann Wolfram in reinem Zustande erhalten, wenn man direkt ein Gemenge von Wolframsäure und Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhitzt. Das angewandte Verhältnis ist folgendes: reine Wolframsäure: 800 g, pulverisierte Zuckerkohle: 80 g, sodass die Wolframsäure im Überschuss ist.

Da Wolfram ein schwer schmelzbares Metall ist, muss man zehn Minuten lang mit einem Strom von 900 Ampères und 50 Volts erhitzen. Man erhält eine Schmelze, welche oberflächlich gut geschmolzene Partien zeigt, dessen Inneres aber porös ist und den Kohletiegel nur an einzelnen Stellen berührt. Der Kohlenstoff des Tiegels beteiligt sich demnach nicht an der Reaktion, da das Metall nicht vollständig geschmolzen wird, und der Überschuss der Wolframsäure wird verflüchtigt.

[1]) H. Moissan. Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène (Wolfram) molybdène, vanadium. *Comptes rendus* t. CVI. p. 1225. 29. Mai 1893.

Physikalische Eigenschaften. — Das Wolfram kann nach der eben beschriebenen Methode im elektrischen Ofen völlig kohlenstofffrei erhalten werden. Deslandres war so freundlich, die spektroskopische Untersuchung vorzunehmen und fand hiebei die grosse Reinheit des Metalles bestätigt. [1])

Wenn es in porösem Zustande ist, so zeigt es, wie Eisen, die Eigenschaft sich selbst weit unter seinem Schmelzpunkt durch Hämmern zu schweissen. Es lässt sich leicht feilen und ritzt Glas nicht, wenn es frei von Kohlenstoff ist.

Man erhitzte ein Stück dieses hämmerbaren Wolframs in einem Mantel aus Holzkohle $1^1/_2$ Stunden lang bei der Temperatur des Schmiedeofens. Zur Vermeidung der Einwirkung des Stickstoffs war der Tiegel mit dem Metall von einer titanhältigen Hülle umgeben. Nach dem Erkalten enthielt der äussere Teil des Metallstückes Kohlenstoff, und seine Härte war genug gross, um Rubin zu ritzen. Das Wolfram lässt sich also leicht cementieren und das erklärt die Verschiedenheit in den bisher erhaltenen Resultaten der Versuche, Wolfram zu schmelzen.

Riche gelang es bekanntlich Wolfram zu schmelzen, indem er es in einem von 200 Bunsenelementen erzeugten Bogen carburierte [2]). Auch Siemens und Hutington[3]) schmolzen rohes Wolfram mit 1,8 $_0/^0$ Kohlenstoff in sehr kleiner Menge in ihrem elektrischen Ofen. Reines Wolfram ist schwerer schmelzbar als Chrom und Molybdaen. Seine Dichte beträgt in reinem Zustande 18,7. Auf die Magnetnadel zeigt es keine Einwirkung.

Chemische Eigenschaften. — Fluor greift Wolfram bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung und Bildung eines flüchtigen Fluorids an. Die Einwirkung der Halogene ist ein-

[1]) Dieses Wolfram zeigte im Spektroskop nur einzelne sehr schwache Calcium-Linien.

[2]) Riche. Recherches sur le tungstène et ses composés. *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série t. L p. 5, 1857.

[3]) Siemens und Hutington. Sur le fourneau électrique. Association britannique, Southampton 1883, und *Ann. de Chim. et de Phys.* 5e série t. XXX. p. 465; 1883.

gehend von Riche und 1872 von Roscoë[1]) untersucht worden; wir brauchen uns daher dabei nicht aufzuhalten.

Stickstoff und Phosphor verbinden sich mit Wolfram bei Rotglut nicht.

Erhitzt man es im elektrischen Ofen mit Silicium und Bor, so erhält man metallisch aussehende krystallinische Verbindungen, welche Rubin mit Leichtigkeit ritzen. Kohlensäure wird bei 1200° von Wolfram reduziert unter Bildung des blauen Oxydes und ohne Kohleniederschlag.

Geschmolzenes Wolfram oxydiert sich an feuchter Luft nicht merklich, wird aber mit der Zeit von kohlensäurehältigem Wasser angegriffen. Schwefelsäure und Salzsäure wirken nur sehr langsam darauf ein, ebenso Fluorwasserstoffsäure, dagegen tritt mit einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure rasch Lösung ein.

Einige Oxydationsmittel wie Bleisuperoxyd, geschmolzenes Kaliumchlorat greifen das gepulverte Metall unter Feuererscheinung an.

Geschmolzenes Natriumcarbonat löst es langsam auf; ein Gemenge von Carbonat und Nitrat bewirkt eine ziemlich rasche Umsetzung.

Analyse. — Das Metall wurde mit dem Gemenge von Alkalicarbonat und -nitrat aufgeschlossen und das Wolfram als wolframsaures Quecksilber gefüllt.

Man erhielt so für die Proben, die sich leicht feilen liessen und Glas nicht ritzten:

	1.	2.	3.
Wolfram	99,76	99,82	99,87
Kohlenstoff	0,00	0,00	0,00
Schlacken	0,18	0,09	—

Wolframcarbid. — Lässt man bei der Darstellung des Wolframs das Erhitzen länger andauern, so schmilzt das Metall vollständig,

[1]) Roscoë. *Manchester Lit. Phil. Soc. Proc.*, t. XI. p. 79; 1872.

benetzt den Kohletiegel und sättigt sich mit Kohlenstoff unter Bildung eines Rohmetalles. Den Kohlenstoffgehalt dieser Metalle haben wir bereits weiter oben angegeben.

Bei Gegenwart eines Überschusses von Kohle liefert das Wolfram ein bestimmtes Carbid von der Formel CW_2, von eisengrauer Farbe und so grosser Härte, dass Korund tief geritzt wird. Seine Dichte bei 18° beträgt 16,06. Es giebt so ziemlich dieselben Reaktionen wie das Metall, wenn es auch viel leichter angreifbar ist. In Fluor fängt es in der Kälte Feuer, verbrennt gegen 500° in Sauerstoff unter Bildung von Wolframsäure und Kohlensäure und löst in flüssigem Zustande mit Leichtigkeit Kohlenstoff, den es beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet.

Säuren wirken nur sehr langsam ein, wie beim Metall, nur Salpetersäure bewirkt bei Siedehitze rasche Lösung.

Geschmolzenes Kaliumchlorat oder das Gemenge von Carbonat und Nitrat oxydieren unter lebhafter Feuererscheinung.

Bei Rotglut brennt es auch in Stickstoffoxyd und -dioxyd.

Analyse. — Der Gesamt-Kohlenstoff wurde mittelst Chlor bestimmt und der Graphit wurde nach der Trennung vom amorphen Kohlenstoff durch rauchende Salpetersäure auf einem tarierten Filter gewogen. Wolfram wurde als wolframsaures Quecksilber bestimmt.

	1.	2.	3.	Theoretisch für CW_2.
Gebundener Kohlenstoff	3,22	3,05	3,09	3,16
Wolfram	96,60	96,78	96,95	96,84

Schlussfolgerungen. — Wolfram wird leicht im elektrischen Ofen durch Reduktion der Wolframsäure mit Kohle erhalten. Erreicht man den Schmelzpunkt des Metalles nicht, so wird dasselbe in grosser Reinheit gewonnen.

Arbeitet man in Gegenwart eines Überschusses von Kohlenstoff, oder schmilzt man das Metall in dem Kohletiegel, so erhält man ein bestimmtes Carbid von der Formel CW_2, welches Kohlenstoff löst, und als Graphit wieder ausscheidet.

Das reine Wolfram lässt sich feilen und schmieden; es cementiert sich leicht, wirkt nicht auf die Magnetnadel; sein Schmelzpunkt liegt höher als der des Chroms und Molybdaens.

E. — Uran.

Metallisches Uran war zuerst von Péligot[1]) durch Reduktion des Chlorids mit Kalium in einem Platintiegel erhalten worden.

Man gewinnt so ein graues Pulver, in dessen Mitte sich kleine Metallkügelchen vorfinden.

Verschiedene Forscher haben diese Reaktion etwas modifiziert; im Jahre 1886 nahm Zimmermann[2]) die Untersuchung der Eigenschaften des Urans wieder auf, welches er durch Reduktion des Chlorids mit Natrium darstellte.

Die bei dieser Darstellungsmethode erhaltenen Metallkügelchen waren sehr wenig zahlreich. Sie waren in Folge der grossen, durch die Einwirkung des Alkalimetalls auf das Chlorid entstehenden Wärme geschmolzen worden.

Wir haben alle diese Versuche wiederholt. Arbeitet man in einem Platintiegel, so ist das Uran immer mit Platin verunreinigt. Bei der Darstellung nach Zimmermann enthält das Uran ca. 2% Eisen und eine kleine Menge Natrium.

Ausserdem enthielt dieses Uranpulver, wie immer es dargestellt sein mochte, stets Kohlenstoff und oft Sauerstoff.

Wie wir später zeigen werden, besitzt metallisches Uran eine sehr grosse Affinität zu Stickstoff, von der bisher nichts bekannt war.

Wir dachten daran, diese Einwirkung der Alkalimetalle unter besseren Bedingungen wieder zu benützen in Form einer Natrium-Uran-Doppelverbindung.

[1]) Péligot. Recherches sur l'uranium. *Annales de Ch. et de Ph.* 3e série t. V. p. 5. 1842.

[2]) Zimmermann. Liebig's Ann. d. Chem. t. CCXI p. 290 und CCXVI p. 1.

Darstellung des Uran-Natriumchlorids $UCl_4 . 2 NaCl$. — Leitet man einen Strom von Uranchloriddämpfen über Chlornatrium bei Dunkelrotglut, so entsteht eine Doppelverbindung, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von apfelgrüner Farbe erstarrt, welche bei 390° schmilzt, in kaltem Wasser löslich ist und durch Alkohol zersetzt wird.

Die Darstellung gelingt mit Leichtigkeit in einem Rohre aus böhmischem Glase, indem man an dem einen Ende Uranchlorid durch Einwirkung von Chlor auf Urancarbid gewinnt und dieses Chlorid zu dem Chlornatrium, welches am anderen Ende des Rohres zur Dunkelrotglut erhitzt wird, leitet. Das feste Alkalichlorid beginnt sich zu färben unter Aufnahme aller Uranchloriddämpfe; hernach schmilzt die Masse rasch.

Uranchlorid UCl_4 zieht bekanntlich gierig Wasser an, raucht an der Luft und ist ein schwer handlicher Körper. Dagegen ist das krystallisierte Doppelchlorid viel weniger hygroskopisch und zersetzlich. In geschmolzenem Zustande bildet es eine sehr stabile Flüssigkeit, die keine merklichen Dämpfe entwickelt.

Reduktion dieses Doppelchlorids durch die Alkalimetalle. — Die Reduktion geschah in einem starken, mittelst eines Schraubenstopfen verschlossenen Eisenzylinder, in welchen man in wechselnden Schichten 300 g Doppelchlorid und 100 g frisch geschnittenes Natrium gebracht hatte.

Der geschlossene Apparat wurde in sehr lebhaftem Holzfeuer durch 25 Minuten erhitzt. Durch die bei der Reaktion entwickelte Wärme wird das Rohr in wenigen Augenblicken weissglühend. Nach dem Erkalten wurde der Zylinder geöffnet, die darin befindliche pulverförmige Masse zuerst mit 96%igem Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Natrium behandelt, dann rasch mit kaltem, ausgekochtem Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol und Äther extrahiert.

Darstellung von Uran im elektrischen Ofen. — Die verschiedenen Uranoxyde lassen sich bei den höchsten, in unseren gewöhnlichen Öfen erreichbaren Temperaturen mit Kohle nicht reduzieren.

Anders ist es bei den hohen Temperaturen, die man im elektrischen Ofen erreichen kann.

Zur Darstellung calciniert man in einer Porzellanschale Urannitrat, welches man sehr rein erhalten kann[1]). Es hinterbleibt ein grünes Oxyd von der Formel $U_3 O_8$. Man mischt dieses Oxyd mit Zuckerkohle und presst das Ganze in einem Kohletiegel stark zusammen. Setzt man hierauf dieses Gemenge im elektrischen Ofen der Einwirkung eines Bogens von 450 Ampères und 60 Volts aus, so geht die Reduktion in wenigen Augenblicken vor sich. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel einen Metallklumpen von glänzendem Bruch.

Die Ausbeute am Uran bei dieser Darstellungsmethode ist ziemlich gross. Bei einer Versuchsdauer von 12 Minuten erhält man eine Schmelze von 200 bis 220 g.

Der Kohlenstoffgehalt des Rohmetalles variiert, jenachdem Oxyd oder Kohle in dem Gemenge im Überschuss vorhanden war.

Die qualitative Analyse dieser ersten Proben ergab, dass darin nur Uran, Kohlenstoff und eine kleine Menge Stickstoff enthalten war. Verschiedene Gewichtsbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Uran	86,25	89,46	89,10	95,70	97,60
Kohlenstoff . .	13,50	11,03	10,24	5,02	2,06

Bei einer neuen Versuchsreihe verwendeten wir folgendes Gemenge:

Uranoxyd	500 g
Zuckerkohle	40 g

Hiervon erhitzen wir ca. 500 g in einem Kohletiegel in unserem elektrischen Ofen 7 bis 8 Minuten mit einem Strom von 800 Ampères und 45 Volts und erhielten eine Schmelze von 350 g. War der Versuch gut gelungen, so enthielt das so gewonnene Metall

[1]) Siehe weiter unten die Darstellung von Urancarbid.

nur sehr wenig oder auch gar keinen Kohlenstoff. Dagegen kann sich eine kleine Menge Oxyd darin finden, welches ein „gebranntes" Metall liefert, dessen physikalische Eigenschaften wesentlich verändert sind. Wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so sättigt sich das Metall leicht mit Kohlenstoff, und man erhält ein kohlenstoffhältiges Metall und hierauf das krystallisierte Carbid $C_3 U_2$.

Zur Vermeidung der Einwirkung des Stickstoffs ist es besser, diese Versuche in einseitig geschlossenen Kohlerohren in der früher beschriebenen Weise auszuführen.

Affinierung des kohlenstoffhältigen Urans im Schmiedeofen. — Hat man ein Uran mit 0,1 bis 0,5% Kohlenstoff nach voranstehendem Verfahren erhalten, so kann man die äussere Fläche der Stücke affinieren, indem man sie mehrere Stunden hindurch im Schmiedeofen in einer Hülle aus grünen Uranoxyd erhitzt.

Zur Ausführung dieses Versuches muss man den Tiegel mit dem Uranoxyd und dem Metall in einen anderen Tiegel bringen, der mit feingepulvertem, titanhältigem Material ausgefüttert ist. Das Ausserachtlassen dieser Vorsichtsmassregel würde ein gelbes mit Nitrid bedecktes Metall liefern.

Elektrolytische Gewinnung von metallischem Uran. — Die früher beschriebene Doppelverbindung von Uran- und Natriumchlorid lässt sich sehr leicht elektrolysieren.

Am negativen Pol entsteht Uranschwamm, der oft kleine Krystalle des Metalles einscliesst. Zu regelmässigem Verlaufe genügt eine Potentialdifferenz von 8—10 Volts. Wir arbeiteten gewönlich mit einer Stromstärke von 50 Ampères. Der Elektrolyt wird durch die Wärmewirkung des Stromes selbst flüssig erhalten.

Zur Elektrolyse dienten Elektroden aus reiner Kohle und ein zylindrisches Porzellangefäss, welches mit einer glasierten Porzellanplatte verschlossen war, durch welche die beiden Elektroden und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr hindurchführten. Durch letzteres leitete man einen Strom gut getrockneten und gut von Stickstoff befreiten Wasserstoffgases über das geschmolzene Salz.

Nach dem völligen Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit Eiswasser aufgenommen und hierauf rasch mit Alkohol gewaschen,

da fein verteiltes Uran Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Dieses Uran ist krystallisiert; einzelne nahe der Elektrode befindlich gewesene Teilchen zeigen sogar ziemlich deutliche Krystalle, von bis 1^{mm} Länge.

Verwendet man eine Elektrode aus Eisen, so kann man bei diesem Verfahren silberweisse Uran-Eisenlegierungen erhalten, die sich leicht feilen lassen und sehr feines Korn besitzen.

Physikalische Eigenschaften. — Ganz reines Uran ist vollständig weiss, weniger bläulich gefärbt, als Eisen, dessen Glanz es annehmen kann. Ist das Metall gelb gefärbt, so kann man stets Stickstoff darin nachweisen.

Reines Uran lässt sich mit Leichtigkeit feilen, ritzt Glas nicht carburiert sich mässig, wenn man es in einem Mantel aus Kohle erhitzt und lässt sich härten.

Wenn es ganz frei von Eisen ist, ist es nicht magnetisch; wir haben bereits auf diesen Punkt hingewiesen. Im elektrischen Ofen kann man Uran destillieren und durch Verdichtung des Dampfes kleine kohlenstofffreie Metall-Kügelchen erhalten, welche auf die Magnetnadel nicht einwirken.

Chemische Eigenschaften. — Fein pulveriges, elektrolytisch gewonnenes Uran fängt in Fluor Feuer, verbrennt darin unter lebhaftem Glanz und liefert ein flüchtiges grün gefärbtes Fluorid. Chlor wirkt bei 180°, Brom bei 210°, beide unter Feuererscheinung ein. Dasselbe geschieht in Joddampf bei 260° unter Bildung eines Uranjodids. Alle diese Reaktionen sind vollständig.

Das von Zimmermann erhaltene Metall wurde durch Joddampf nicht angegriffen und lieferte im Chlorstrom eine begrenzte Reaktion, indem im Schiffchen ein reichlicher Rückstand hinterblieb.

Chlorwasserstoffgas greift Uran unter Feuererscheinung bei Dunkelrotglut an unter Bildung eines stabilen Chlorides, welches sich in Wasser mit grüner Farbe löst. Jodwasserstoff wirkt bei Rotglut ein.

Feingepulvertes Uran verbrennt in reinem Sauerstoff bei 170°, unter Bildung eines stark dunkelgrünen Oxydes.

Lässt man rohes Uran auf Porzellan fallen, oder schüttelt man Stücke davon in einer Glasflasche, so entstehen glänzende Funken in Folge der Verbrennung einer kleinen Menge Metall. Es vollzieht sich in diesem Fall, aber mit viel grösserem Glanze eine ähnliche Erscheinung, wie die Verbrennung von Eisenpartikeln, die durch einfache Reibung an der Luft Feuer fangen. Man könnte leicht dieses rohe Uran zur Herstellung von Feuerzeugen oder Zündern verwenden; wenn es schöne Funken gibt, ist es indes sehr stark kohlenstoffhältig und daher ziemlich zerreiblich. Meiner Ansicht nach wäre es besser, dafür eine Legierung von Eisen und Uran mit wenig Kohlenstoff zu benützen.

Uran wirkt auf Schwefel bei 500° ein; es entsteht ein schwarzes Sulfid, welches langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung von Salzsäure zersetzt wird. Mit Selen verbindet es sich unter Feuererscheinung.

Wie schon früher bemerkt, vereinigt sich Uran mit Stickstoff mit der grössten Leichtigkeit. Die Metallstücke bedecken sich beim Erhitzen im Stickstoffstrom bei 1000° mit einer gelben Schicht von Nitrid.

Pulverförmiges Uran reagiert mit Ammoniakgas oberhalb der Dunkelrotglut ohne Feuererscheinung unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines schwarzen krystallinischen Pulvers, dessen Untersuchung wir uns vorbehalten.

Sehr fein gepulvertes Uran zersetzt Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und rascher bei 100°. In dieser Eigenschaft nähert es sich sehr dem Eisen. Troost und Hautefeuille zeigten, dass reduziertes Eisen Wasser bei Siedehitze zersetzt.

Geschmolzenes Uran bedeckt sich in Berührung mit Wasser mit einer Oxydschicht; bei Gegenwart von Kohlensäure geht die Einwirkung viel rascher vor sich.

Analyse. — Bei allen diesen Untersuchungen wurde das Uran als Oxyd $U_3 O_8$ isoliert und bestimmt, und der Kohlenstoff als Kohlensäure gewogen.

Das Doppelchlorid von Uran und Natrium ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	theoretisch.
Uran	47,9	47,7	48,20	48,08
Natrium . . .	—	—	10,10	9,21
Chlor	42,3	42,4	42,01	42,68

Metallisches Uran, mittelst Natrium dargestellt, ergab:

	1.	2.
Uran	99,40	99,28

Die Proben enthielten immer Spuren von Alkalimetall.

Das im elektrischen Ofen gewonnene Metall enthielt:

	1.	2.	3.	4.
Uran . . .	99,121	99,106	98,021	99,520
Kohlenstoff	0,168	0,601	1,356	0,005
Schlacken .	0,187	0,204	0,303	0,421

Endlich das elektrolytische Uran:

	1.	2.
Uran	99,27	99,48
In Salpetersäure unlöslich	0,52	0,27

Schlussfolgerungen. — Das Metall Uran kann also leicht erhalten werden, entweder durch Zersetzung des Doppelchlorides von Uran und Natrium, oder durch Elektrolyse derselben Verbindung, oder am besten durch Reduktion von Uranoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen. Diese drei Methoden liefern gute Ausbeuten; wir waren in der Lage, für unsere Untersuchungen mehr als 15 kg metallisches Uran darzustellen.

Uran kann in krystallisierter Form gewonnen werden; das reine Metall nähert sich in seinen Eigenschaften sehr dem Eisen, es lässt sich feilen, carburieren, härten und oxydiren wie jenes. Seine Verwandtschaft zu Sauerstoff ist grösser, als die des Eisens; fein gepulvert zersetzt es Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur; auch seine Wirkung auf die Halogene ist energischer.

Bedeutende Affinität besitzt es zu Stickstoff; wenn man bei der Darstellung nicht grosse Vorsicht anwendet, um die Einwirkung des Stickstoffs zu verhüten, so ist immer eine gewisse Menge davon in dem Metall enthalten.

Wenn Uran ganz frei von Eisen ist, wirkt es nicht auf die Magnetnadel; im elektrischen Ofen ist es bedeutend flüchtiger als Eisen.

F. — Vanadin. [1]

Die Schwierigkeit der Gewinnung dieses Elements geht aus den wichtigen Untersuchungen von Roscoë hervor. Dieser Forscher stellte nämlich fest, dass man bei Reduktion der Vanadinsäure mit Kohle stets nur eine Siliciumverbindung erhielt, welche bei der Temperatur des Gebläsofens kaum schmelzbar war. Roscoë konnte schliesslich die zahlreichen Schwierigkeiten überwinden und metallisches Vanadin erhalten, durch Reduktion des Vanadindichlorids mit reinem trockenen Wasserstoff. Das so gewonnene Metallpulver enthält jedoch noch eine sehr geringe Menge Sauerstoff und 1,8 % Wasserstoff.

Die Darstellung des Roh-Vanadins im elektrischen Ofen gehörte zu denen, welche uns die meisten Schwierigkeiten in den Weg stellten. Wir gingen von reinem metavanadinsaurem Ammon aus, welches beim Glühen ein gelbbraunes ziemlich leicht schmelzbares Vanadinoxyd lieferte. Dieses Oxyd wurde hierauf mit Zuckerkohle gemischt und im elektrischen Ofen einige Centimeter vom Bogen entfernt mit einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts erhitzt; die Reduktion trat jedoch hierbei nicht ein. Man musste den Bogen das Pulver berühren und die Operation bis 20 Minuten dauern lassen, um auch nur an der Oberfläche des Gemenges kleine linsengrosse metallische Körnchen zu erhalten.

[1]) *Comptes rendus* t. CXVI p. 1225 29. Mai 1893 und t. CXXII. p. 1297 8. Juni 1896.

Wir waren genötigt, stärkere Ströme zu verwenden. Mit einem Bogen von 1000 Ampères und 70 Volts, der von einer Maschine mit 150 Pferden erzeugt wurde, konnten wir die vollständige Reduktion des Oxydes und das Schmelzen des Carbids in wenigen Augenblicken bewerkstelligen.

Die so erhaltenen Schmelzen enthielten Graphit und zeigten folgenden Gehalt an Gesamtkohlenstoff:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	25,47	25,68	17,56

Hr. Heeren war so freundlich, eine grosse Menge Asche einer vanadinführenden Kohle[1]) zu unserer Verfügung zu stellen, so dass ich diese Forschungen fortsetzen und ausdehnen konnte.

Behandlung der vanadinhältigen Asche. — Die mit Steinkohlenteilen vermischte Asche, die mir übergeben worden war, enthielt 8 bis 10 % Vanadinsäure. Sie wurde zur Zerstörung der Kohle im Muffelofen geröstet, wodurch der Gehalt an Vanadinsäure auf 38 % stieg.

500 g Asche wurden in einem zwei Liter fassenden Kolben im Sandbade mit Salpetersäure behandelt, der man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge Salzsäure zusetzte. Man nimmt hierauf mit Wasser auf und wäscht den unlöslichen Rückstand. Nach dem Filtrieren durch Leinwand vereinigt man alle Flüssigkeiten und verdampft zur Trockene; der Rückstand wird mit 10prozentigem

[1]) Mourlot hat früher diese Asche analysiert und folgende Zahlen gefunden: *Comptes rendus* t. CXVII. p. 546.

Säurelöslicher Teil:		*Säureunlöslicher Teil:*	
Vanadinsäure	38,5		
Schwefelsäure	12,1		
Phosphorsäure	0,8		
Eisenoxyd	4,1	Kieselsäure	13,6
Thonerde	4,0	Thonerde	5,5
Kalk	8,44	Eisenoxyd	9,4
Kaliumoxyd	1,8	Magnesia	0,9
	69,74		29,4

Ammon aufgenommen und liefert eine erste Lösung von vanadinsaurem Ammon, welche man einengt und dann mit Salpetersäure fällt, um rohe Vanadinsäure zu erhalten.

Der unlösliche Rückstand wird mit 10prozentigem Ammon erschöpft; man erhält so eine neue Menge vanadinsaures Ammon welche wie früher mit Salpetersäure gefällt wird.

Die so gewonnene rohe Säure wurde nach dem Verfahren von L'Hôte[1]) gereinigt. Das Vanadin wurde in Vanadylchlorid übergeführt, und diese mit Wasser zersetzt.

Das Vanadylchlorid wurde bei 250° erhalten und durch Fraktionierung von 150g mit einem Kugelapparate rektifiziert. Das Vanadylchlorid ging bei + 126,5° über, wie auch L'Hôte angegeben hatte.

Zersetzt man es mit Wasser, so erhält man reine Vanadinsäure, die hierauf sorgfältig getrocknet wird.

Darstellung von Roh-Vanadin. — Vanadinsäuranhydrid wurde mit feingepulverter Zuckerkohle in folgendem Verhältniss gemischt:

Vanadinsäureanhydrid	182 g
Zuckerkohle	60 g

300 g dieses Gemenges wurden im elektrischen Ofen mit einem Strom von 900 Ampères und 50 Volts fünf Minuten lang erhitzt. Man erhielt auf diese Weise ein stark kohlenstoffhältiges Vanadin welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	10,5	13,8	11,6	16,2	15,9

Bei einer anderen Versuchsreihe verwendeten wir:

Vanadinsäureanhydrid . . .	100 g
Kohle	20 g

und erhielten Schmelzen mit

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	9,9	9,2	9,83 %

[1]) L'Hôte. *Ann. de Chim. et de Pys.* 6e série t. XXII p. 407, 1891.

Alle diese Versuche wurden in Kohleröhren ausgeführt. Bei dieser Darstellungsmethode muss man einen Strom von grosser Intensität und von sehr kurzer Dauer verwenden, da das Anhydrid leicht schmilzt und die Kohle des Rohres vollständig benetzt, wodurch die Carburierung sehr rasch vor sich geht.

Alle unsere Versuche zur Affinierung des Roh-Vanadins waren infolge dieser leichten Verflüssigung der Vanadinsäure fruchtlos. Durch die schönen Untersuchungen von Roscoë ist übrigens der Beweis erbracht, dass die Darstellung von Vanadin eine der schwierigsten Aufgaben in der Mineralchemie ist.

Diese Schwierigkeiten werden noch erhöht durch die grosse Verwandtschaft des Vanadins zum Stickstoff. Es empfiehlt sich gleich bis zu einer sehr hohen Temperatur zu erhitzen, um das Nitrid zu zerstören.

Als wir reine Vanadinsäure nur zwei Minuten lang mit 1000 Ampères und 60 Volts in einem Kohlerohre erhitzten und Sorge trugen, dass in dem Kohlerohre stets eine Wasserstoffatmosphäre herrschte, konnten wir ein Roh-Vanadin mit nur 5,3 bis 4,4 % Kohlenstoff erhalten.

Ein anderes Muster, welches drei Minuten erhitzt worden war, enthielt 7,42 % Kohlenstoff.

Eigenschaften des Roh-Vanadins. — Roh-Vanadin mit 5 % Kohlenstoff hat eine weisse Farbe, metallischen glänzenden Bruch, eine Dichte von 5,8 bei $+ 20^0$ und oxydiert sich an der Luft nicht.

Roscoe fand für Vanadin, welches Spuren von Sauerstoff und 1,3 % Wasserstoff enthielt, eine Dichte von 5,5.

Das Roh-Vanadin verbrennt bei Rotglühhitze in Sauerstoff unter Feuererscheinung. Chlor wirkt bei Dunkelrotglut ohne Feuererscheinung. Stickstoff vereinigt sich leicht damit; im allgemeinen wird dieses Roh-Vanadin leichter von den Säuren angegriffen, als das weiter unten zu besprechende bestimmte Carbid. Salzsäure ist sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ohne Wirkung, während es von concentrierter kochender Schwefelsäure langsam angegriffen wird. Bei seinen anderen Eigenschaften, welche denen des Vanadins von Roscoë gleichen, wollen wir uns nicht aufhalten.

Darstellung des Vanadincarbids. — Erhitzt man Vanadinsäureanhydrid gemischt mit Zuckerkohle in einem Kohlerohr 9 bis 10 Minuten lang im elektrischen Ofen mit 900 Ampères und 50 Volts, so erhält man ein bestimmtes Vanadincarbid, welches im Moment des Erstarrens eine kleine Menge Graphit ausgeschieden hat.[1])

Eigenschaften des Vanadincarbids. — Bei starkem Erhitzen im elektrischen Ofen ist das Vanadincarbid VC flüchtig. Sein Schmelzpunkt liegt etwas höher, als der des Molybdaens. In flüssigem Zustande hat es metallisches Aussehen. Seine Dichte beträgt 5,36; Quarz ritzt es mit Leichtigkeit. Es bildet schöne gut ausgebildete Krystalle.

Chlor wirkt oberhalb 500° unter Feuererscheinung darauf ein unter Bildung eines flüssigen leicht flüchtigen Chlorids. Es verbrennt in Sauerstoff bei Dunkelrotglut unter lebhafter Lichterscheinung. Bei der Temperatur des schmelzenden Glases verbindet es sich nicht mit Schwefel. Stickstoff und Ammoniak wirken bei Rotglut ein unter Bildung von Nitrid. Mit Salzsäuregas, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff reagiert es bei Dunkelrotglut nicht.

Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, dagegen greift es Salpetersäure bereits in der Kälte an.

Die Oxydationsmittel, geschmolzenes Kaliumnitrat und -chlorat zersetzen es bei Dunkelrotglut, letzteres unter lebhafter Feuererscheinung.

Analyse. — Das Vanadincarbid gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	1.	2.	Theoretisch für VC
Kohlenstoff	18,39	18,42	18,98
Vanadin	81,26	80,79	81,01

[1]) Bei einem im Tiegel ausgeführten Versuche war ein Stück Kalk von der Wölbung des Ofens in den Tiegel gefallen, und ein Gemenge von Calciumcarbid und Vanadincarbid entstanden. Ersteres zersetzte sich an der Luft und es hinterblieb Vanadincarbid in einzelnen sehr deutlichen Krystallen. Der Überschuss von Kalk wurde mit Essigsäure entfernt, das Gemenge getrocknet und mit Methylenjodid behandelt, wodurch man nach dem Unterschied der Dichte einige Graphitkrystalle isolieren konnte.

Vanadin-Legierungen. — Trotz seines hohen Schmelzpunktes liefert Vanadin leicht Legierungen, von denen wir einige untersucht haben.

Erhitzt man im elektrischen Ofen ein Gemenge von Eisenoxyd, Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle in dem Verhältnis, um eine ca. 20 % Vanadin enthaltende Legierung zu erhalten, durch drei Minuten mit 900 Ampères und 50 Volts, so erhält man eine homogene Schmelze von grauweisser Farbe und krystallinischem Bruch. Das Metall ist spröde, lässt sich aber noch feilen und enthält

Eisen	72,96
Vanadin	18,16
Kohlenstoff . . .	8,35

Ein Gemenge von Vanadinsäureanhydrid, Kupferoxyd und Kohle in dem Verhältnis, um eine Legierung mit 5 % Vanadin zu erhalten, lieferte im elektrischen Ofen unter gleichen Bedingungen einen bronzefarbenen gut geschmolzenen Regulus, der sich sehr leicht hämmern und feilen liess und härter war als Kupfer. Er enthielt

Kupfer	96,52
Vanadin	3,38

Man kann eine Legierung von Aluminium mit Vanadin herstellen, indem man in einem Thontiegel Aluminium geschmolzen erhält und auf die Oberfläche ein Gemenge von Vanadinsäure und Aluminiumfeile wirft. Letzteres Metall wirkt als Reduktionsmittel, es tritt eine lebhafte Feuererscheinung ein, und beim Umschütteln der ganzen Masse erhält man eine Aluminium-Vanadinlegierung, die sich sehr leicht hämmern lässt, geringe Härte besitzt und sich feilen lässt, unter Verschmieren des Werkzeugs. Die Legierung enthielt 2,5 % Vanadin.

Bei einem anderen Versuche erhitzten wir im elektrischen Ofen ein Gemenge von reduziertem Silber mit der für eine Le-

gierung von 10 pCt. notwendigen Menge Vanadinsäureanhydrid und Kohle. Dauer des Erhitzens drei Minuten bei 900 Ampères und 50 Volts. Man erhielt so einen metallischen Guss, bestehend aus zwei Schichten; oben das Vanadin ohne Spur Silber und unten das Silber mit seiner schönen weissen Farbe, ohne eine Spur von Vanadin; die beiden Körper wirken also nicht aufeinander.

Schlussfolgerungen. — Durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle im elektrischen Ofen kann man leicht in reichlicher Menge ein Roh-Vanadin mit 4—5 % Kohlenstoff erhalten. Dauert das Erhitzen längere Zeit, so gewinnt man immer ein neues bestimmtes und krystallisiertes Carbid von der Formel VC. Diese Verbindung wirkt auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein und ist Säuren gegenüber beständiger als Roh-Vanadin.

Vanadin kann sich bei der Temperatur des elektrischen Ofens mit Eisen, Kupfer und Aluminium, nicht aber mit Silber zu Legierungen vereinigen.

In der Gesamtheit seiner Eigenschaften steht das Vanadin den Metalloiden näher als den Metallen; sein Carbid nähert sich den Carbiden von Titan und Zirkonium, welche die gleiche Zusammensetzung zeigen.

G. — Zirkonium.

Geschmolzene Zirkonerde wird im elektrischen Ofen leicht durch Kohle reduziert. Erhitzt man eine grössere Menge Zirkonerde in einem Kohletiegel, so findet man nach der Einwirkung des Bogens unter der geschmolzenen Zirkonerde einen Metallklumpen aus Zirkonium, welches weder Kohlenstoff noch Stickstoff, sondern wechselnde Mengen Oxyd enthält.

Mischt man dagegen Zirkonerde mit einem Überschuss von Kohle, so erhält man einen Körper von metallischem Aussehen und

glänzendem Bruche, der keinen Stickstoff enthält und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	1.	2.	2.
Kohlenstoff. . . .	4,22	4,60	5,10

Es genügt, dieses Carbid von neuem in Gegenwart eines Überschusses von Zirkonerde zu schmelzen, um es zu affinieren und das metallische Zirkonium zu erhalten. Dies ist ein sehr harter Körper, der Glas und Rubin mit Leichtigkeit ritzt, und dessen Dichte zu 4,25 gefunden wurde. Diese liegt also der des Zirkoniums von Troost sehr nahe, der für die Dichte dieses Elementes 4,15 angegeben hatte. Auch die Eigenschaften dieses Metalles sind übrigens von diesem Forscher sehr genau studiert worden, so dass wir zu seiner wichtigen hierüber veröffentlichten Arbeit nichts hinzuzufügen haben.[1])

Zirkoniumcarbid. — In Gemeinschaft mit Lengfeld habe ich eine bestimmte und krystallisierte Verbindung von Zirkonium mit Kohlenstoff untersucht.

Gewinnung der Zirkonerde. — Die verschiedenen bisher bekannten Methoden zur Darstellung reiner Zirkonerde bieten grosse Schwierigkeiten, wenn man mit einer grossen Menge Zirkon (Zirkoniumsilikat) arbeiten will. Wir haben diese Methode folgendermassen modifiziert. Der sortierte Zirkon wird gemahlen, mit Zuckerkohle gemischt und im elektrischen Ofen in einem Kohletiegel 10 Minuten lang mit einem Strom von 1000 Ampères und 40 Volts erhitzt. Da Silicium viel leichter flüchtig ist, als Zirkonium, wie wir schon früher festgestellt haben, verdampft es zuerst, und es hinterbleibt eine metallisch aussehende gut geschmolzene Masse, die hauptsächlich aus Zirkoniumcarbid besteht und nur mehr eine kleine Menge Silicium enthält.

Dieses unreine Zirconiumcarbid wird in einem Chlorstrom bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Es entsteht ein Gemenge der Chloride von Zirkonium, Eisen und Silicium. Die Menge von Chlor-

[1]) TROOST. Recherches sur le zirconium. *Comptes rendus* t. LXI. p. 109, 1865.

silicium ist so gering, dass man keine Kondensation des flüssigen Körpers bemerkt. Man behandelt die Chloride mit kochender concentrierter Salzsäure, wobei sich das Zirkoniumchlorid fast rein abscheidet. Es wird gesammelt, mit concentrierter Salzsäure gewaschen, hierauf in Wasser gelöst, mit Salzsäure behandelt, und die Lösung zur Trockne eingedampft. Man muss Sorge tragen, die Temperatur nicht zu hoch zu steigern. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgenommen und endlich mit Ammoniak gefällt. Man erhält so ein ganz weisses, von Eisen und Silicium völlig freies Hydrat, welches dann im Perrot'schen Ofen calciniert wird.

Das wasserfreie Zirkoniumoxyd wird mit Zuckerkohle und Öl gemischt, in Zylinder gepresst und endlich leicht geglüht.

Dieses Gemenge bringt man in ein an einem Ende geschlossenes Kohlenrohr und erhitzt im elektrischen Ofen 10 Minuten lang mit einem Strom von 1000 Ampères und 50 Volts. Ein Teil der Zirkonerde beginnt zu schmelzen und verflüchtigt sich. Wie man sieht, muss die Erhitzung sehr energisch sein; nur in dem heissesten Teil d. i. am Boden des Rohres findet man entweder einen kleinen Regulus oder Metallkügelchen.

Häufig können die Kohlenrohre diese hohe Temperatur nicht aushalten; sie werden durchlöchert oder gespalten, und das so gewonnene Zirkoniumcarbid enthält Calciumcarbid, welches aus dem Inneren des Ofens stammt; es zerfällt an der Luft.

Diese Reduktion wurde mit wechselnden Mengen von Kohlenstoff versucht, gab aber immer dasselbe Resultat. Verwendet man einen Strom von geringerer Intensität, so enthält das gebildete Carbid Stickstoff.

Eigenschaften. — Das neue Zirkoniumcarbid besitzt graue Farbe, metallisches Aussehen und zerfällt in trockener oder feuchter Luft auch bei 100° nicht; es ritzt Glas und Quarz mit Leichtigkeit, hat aber keine Wirkung auf Rubin.

Die Halogene wirken leicht auf das Carbid ein, Fluor in der Kälte, Chlor bei 250° unter schöner Feuererscheinung, Brom bei 300° und Jod bei 400°.

Bei Dunkelrotglut verbrennt es in Sauerstoff mit lebhaftem Glanze. Erhitzt man es mit Schwefel, so verflüchtigt sich dieser, bevor irgend eine Verbindung entstehen könnte. Bei Dunkelrotglut in Schwefeldampf entsteht eine kleine Menge Sulfid.

Das Zirkoniumcarbid löst, in flüssigem Zustande im elektrischen Ofen, Kohlenstoff, welcher beim Erkalten als Graphit abgeschieden wird.

Wasser und Ammoniak sind bei gewöhnlicher Temperatur und Dunkelrotglut ohne Wirkung.

Verdünnte oder concentrierte Salzsäure greift es bei Siedehitze nicht an. Verdünnte Salpetersäure wirkt wenig ein, concentrierte Säure aber reagiert sofort sehr heftig, wenn die Temperatur steigt. Concentrierte Schwefelsäure und Königswasser zersetzen es in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen.

Oxydationsmittel, wie Kaliumnitrat, -permanganat und -chlorat greifen es heftig an; beim Chlorat tritt sogar eine explosionsartige Reaktion ein.

Cyankalium ist bei seinem Schmelzpunkte ohne Wirkung, geschmolzenes Kali löst es dagegen ziemlich leicht.

Analyse. — Bestimmung des Zirkoniums. — Das Zirkonium wurde nach folgenden Verfahren bestimmt:

1. Das Carbid wurde mit einem Gemenge von Salpeter und Aetzkali aufgeschlossen. Man nimmt die Schmelze in Wasser auf, setzt Salzsäure hinzu und fällt das Oxyd mit Ammoniak, glüht und wägt.

2. Das Carbid wird im Sauerstoffstrom verbrannt und das Zirkoniumoxyd direkt gewogen.

Bestimmung des Kohlenstoffs. — Das Carbid wird in einem Chlorstrom zur Rotglut erhitzt und der Rückstand gewogen, was den amorphen Kohlenstoff ergiebt. Der nicht angegriffene Rückstand besteht aus reinem Graphit und die Differenz aus seinem Gewicht und dem des Kohlenstoffs gestattete uns, den gebundenen Kohlenstoff zu bestimmen [1])

[1]) Wir versuchten, den gebundenen Kohlenstoff zu bestimmen durch Behandlung des Carbids mit rauchender Salpetersäure und Überleiten der

Folgende Zahlen wurden erhalten:

	1.	2.	3.
Zirkonium	83,00	82,8	86,1
Gebundener Kohlenstoff . . .	10,70	10,3	—
Graphit	6,00	8,76	—

Rechnet man den Graphit ab, so wird das Verhältnis zwischen Zirkonium und gebundenem Kohlenstoff folgendes:

	1.	2.	Berechnet für ZrC.
Zirkonium	88,6	88,7	88,3
Gebundener Kohlenstoff . .	11,14	11,3	11,7

Schlussfolgerungen. — Reine Zirkonerde und Kohle liefern beim Erhitzen im elektrischen Ofen ausserhalb des Bogens ein Zirkoniumcarbid von der Formel ZrC[1]). Dasselbe ist gut krystallisiert und wird von Wasser zwischen 0° und 100° nicht zersetzt.

Dies ist ziemlich merkwürdig. Das Zirkonium steht im periodischen System der Elemente nach Mendelejeff nahe bei Thorium, zeigt aber demselben gegenüber einige Unterschiede, da sein Carbid sehr beständig ist, während Thoriumcarbid von kaltem Wasser unter Bildung von Acetylen, Aethylen, Methan und Wasserstoff zersetzt wird.

entwickelten Gase über rotglühendes Kupfer; die Kohlensäure wurde in einem Kalirohr aufgefangen und gewogen. Die so erhaltenen Ziffern stimmen nicht, weil stets organische Verbindungen entstehen, die durch rauchende Salpetersäure nur langsam zersetzt werden.

[1]) Wir legten unsere ersten Untersuchungen über Zirkonium der Académie des Sciences vor am 29. Mai 1893. (*Comptes rendus* t. CXVI. p. 1222). In derselben Sitzung überreichte Troost eine Arbeit über denselben Gegenstand, worin er die Existenz eines Carbids ZrC_2 bekannt machte, welches mit einem schwachen Strom von 35 Ampères und 70 Volts, aber im Bogen selbst erhalten worden war.

H. — Titan.

Das Titan ist bisher mehr in seinen Verbindungen als in freiem Zustande bekannt gewesen.

Man hat es nur in Form eines amorphen Pulvers erhalten, dessen Aussehen und Eigenschaften bei jedem Verfahren wechselten.

Das erste Verfahren stammt von Berzelius, der Kalium auf Fluortitankalium einwirken liess, und so ein rötliches Pulver ererhielt, welches, wie sich später herausstellte, nur ein Nitrid war.

Wöhler[1]) und später Deville und Wöhler[2]) erhielten durch Einwirkung von Natrium auf Fluortitankalium in einem Wasserstoffstrom ein Pulver von grauer Farbe, welches Wasser bei 100⁰ zersetzte, und welches sie für Titan ansehen.

Endlich hat in neuerer Zeit Kern[3]) durch Überleiten von Chlortitan in Dampfform mit Wasserstoff bei Rotglut über Natrium in einem Schiffchen ein anderes Pulver dargestellt, welches Wasser erst bei 500⁰ zersetzte. Übrigens erbrachte keiner dieser Forscher die Analyse des Titans, welches stets durch Reduktion einer titanhaltigen Verbindung durch ein Alkalimetall gebildet wurde. Die Darstellung wurde besonders kompliziert durch die mächtige Verwandtschaft des Titans zum Stickstoff, und die Schwierigkeit, einen kontinuierlichen völlig stickstofffreien Wasserstoffstrom zu erhalten. Die bisher dargestellten Proben enthalten alle Kalium oder Natrium, Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Bei der Fortsetzung unserer Versuche über die Reduktion von Uranoxyd, Kieselsäure und Vanadinsäure mit Kohle im elektrischen Ofen nahmen wir die Erforschung des Titans wieder auf.

Erhitzt man in unserem elektrischen Ofen mit einem Strom

[1]) Wöhler. *Annales de Chimie et de Physique* 3e série t. XXIX. p. 166.

[2]) Wöhler und Deville. *Annales de Chimie et de Physique* 3e série t. LII. p. 92.

[3]) Kern. *Chemical News* t. XXXIII. p. 57, 1876 und *Bulletin de la Société chimique* t. XXVI. p. 265, 1876.

von 100 Ampères und 50 Volts (eine Maschine von 8 Pferdestärken) Titansäure in einem Tiegel oder Schiffchen aus Kohle, so erhält man konstant ein geschmolzenes oder krystallisiertes, indigoblau gefärbtes Titanoxyd. Wiederholt man diese Operation mit einem Strome von 300—350 Ampères und 70 Volts (40 Pferdekräfte), so enhält man eine gelbe bronzeartige ganz geschmolzene Masse. Es ist dies das Stickstofftitan $Ti_9 N_2$ von Friedel und Guerin.

Zur Darstellung von Titan muss die Temperatur viel höher sein. Mit einer Maschine von 45 Pferdekräften erhielten wir bei wechselnden Versuchsbedingungen stets nur Stickstofftitan. Die Darstellung gelingt nur, wenn man eine genügend hohe Temperatur erreicht, die über der Zersetzungstemperatur des Stickstofftitans liegt.

Erhitzt man in einem Kohlenschiffchen ein Gemenge von Titansäure und Kohlenstoff mit einem Strom von 1200 Ampères und 70 Volts in dem früher beschriebenen elektrischen Ofen für Rohre, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach dem Erstarren sehr deutliches krystallinisches Aussehen besitzt und aus einem Titancarbid TiC, ohne jede Spur von Stickstoff besteht.

Erhitzt man endlich unter der Einwirkung desselben Bogens, aber diesmal in einem Tiegel, ein Gemenge von Titansäure und Kohle, ohne dass letztere im Überschuss wäre, so erhält man nach dem Erkalten einen Klumpen, dessen oberer Teil auf etwa 2- 3^{cm} Tiefe geschmolzen ist und aus Roh-Titan von glänzendem Bıuch und schwankendem Kohlenstoffgehalt gebildet ist.

Unter diesen Bedingungen kann Stickstofftitan nicht mehr bestehen, und das mehr oder weniger kohlenstoffhaltige Titan bleibt allein übrig.

Diese succesiven Einwirkungen eines immer stärkeren Bogens auf das Gemenge von Titansäure und Kohle scheinen mir einen entscheidenden Beweis dafür zu erbringen, dass die Temperatur des elektrischen Bogens mit der Intensität des Stromes zunimmt. Durch diese Thatsache wird die Zahl der auf diesem neuen Gebiete anzustellenden Untersuchungen bedeutend vergrössert.

Darstellung des Titans. — Man kann als Titansäure gut krystallisierten und sorgfältig ausgewählten Rutil von Limoges

verwenden, der nur sehr wenig Kieselsäure und Eisen enthält. In diesem Fall wird das gewonnene Titan nicht rein sein, sondern 1—2% Eisen und ein wenig Silicium enthalten.

Es ist besser, das Naturprodukt durch im Laboratorium hergestellte Titansäure zu ersetzen. Diese Verbindung wird innig mit Kohlenstoff gemischt, hierauf gepresst und sorgfältig getrocknet. Das Gemenge stampft man fest in einen zylindrischen Kohletiegel von 8cm Durchmesser und bringt denselben in die Mitte des elektrischen Ofens. Man arbeitet mit einer Menge von 300—400 g und lässt darauf den Bogen eines Stromes von 1000 Ampères und 60 Volts 10—12 Minuten lang einwirken. Nun unterbricht man den Strom, lässt den Apparat erkalten und öffnet dann den Ofen. Der Tiegel enthält eine homogene Masse, die nur auf eine Tiefe von einigen Centimetern flüssig geworden war, und mit einem gelblichen Überzug von geschmolzener Titansäure bedeckt ist.

Arbeitet man mit einem Strom von 2200 Ampères und 60 Volts, so ist die Menge des erhaltenen Titans grösser, aber auch dann ist das Gemenge im Tiegel nicht ganz geschmolzen. Jeder Versuch liefert ca. 200 g Titan.

Unter dem geschmolzenen Titan findet man eine Schicht von mehr oder weniger krystallisiertem Stickstofftitan und am Boden des Tiegels eine andere Schicht von blauem Titanoxyd, die mit kleinen Krystallen dicht besetzt ist. Diese verschiedenen Schichten von verschiedenen Verbindungen sind ein Beweis für die rasche Temperaturabnahme von der Oberfläche bis zum Boden des Tiegels.

Der Kohlenstoffgehalt des so gewonnenen Roh-Titans hängt von dem Verhältniss der Titansäure zur Kohle ab. Wir erhielten folgende Zahlen:

	Ampères	Volts	Dauer des Erhitzens	Kohlenstoff	Asche
Rutil und Kohle . . .	1000	70	15′	15,3	3,3
„ „ „ . . .	1200	70	12′	11,2	2,0
„ „ „ . . .	1000	60	12′	8,2	2,4
Titansäure und Kohle .	1100	70	10′	7,7	4,5
„ „ Titancarbid	2000	60	9′	4,8	2,1

Man kann dieses Roh-Titan mit Titansäure mischen und von neuem im elektrischen Ofen mit einem ebenso starken Strom wie vorher erhitzen. Dann erhält man, besonders wenn man darauf achtet, möglichst rasch zu arbeiten, um die carburierende Wirkung des Bogens zu vermeiden, ein Titan, welches keinen Stickstoff und kein Silicium und als Verunreinigung nur mehr ca. 2 % Kohlenstoff enthält. Unter diesen Gehalt konnten wir bisher nicht gelangen

Eigenschaften. — Das auf diese Weise gewonnene Titan erscheint in Form einer geschmolzenen Masse mit glänzend weissem Bruche. Es ist hart genug, um Bergkrystall und Stahl leicht zu ritzen, dabei doch ohne Mühe zu Pulver im Stahl- und Achatmörser zerreibbar. Seine Dichte beträgt 4,87.

Chlor greift Titan bei + 350° unter Feuererscheinung an unter Bildung des flüssigen Titanchlorids $TiCl_4$, Brom bei 360° unter Bildung eines dunkel gefärbten Bromids, Jod reagiert bei noch höherer Temperatur ohne merkliche Feuererscheinung und liefert festes Titanjodid, welches in reinem Zustand von Hautefeuille dargestellt worden war.

In Sauerstoff brennt Titan bei 610° unter Feuererscheinung und Hinterlassung eines Rückstandes von amorpher Titansäure. Schwefel greift Titan langsam an bei der Temperatur des weich werdenden Glases. Es entsteht ein dunkelgefärbter Körper, der in der Kälte von Salzsäure nicht angegriffen wird und mit concentrierter kochender Säure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Pulverförmiges Titan wird in einem Stickstoffstrom bei 800° in Stickstofftitan übergeführt. Diese Verbindung entsteht unter Wärmeentwicklung, so dass das Schiffchen eine höhere Temperatur erreicht, als das Rohr. Es ist dies das erste bestimmte Beispiel für die Verbrennung eines einfachen Körpers in Stickstoff.

Phosphordampf reagiert bei 1000° unter Bildung einer dunkelgefärbten Verbindung; die Einwirkung ist aber nur oberflächlich.

Kohlenstoff löst sich in geschmolzenem Titan und es entsteht ein bestimmtes Carbid. Der überschüssige gelöste Kohlenstoff krystallisiert als Graphit aus.

Silicium und Bor liefern im elektrischen Ofen mit Titan geschmolzene oder krystallisierte Verbindungen, die eine ebenso grosse Härte besitzen, wie der Diamant.

Titan löst sich leicht in geschmolzenem Eisen, die so erhaltene Legierung lässt sich leicht feilen. Es löst sich auch in Blei. Mit Kupfer, Zinn und Chrom giebt es Legierungen, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.

Concentrierte kochende Salzsäure wirkt langsam unter Wasserstoffentwicklung auf Titan ein; es entsteht eine violette Lösung. Die Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme geht ziemlich langsam vor sich unter Bildung von Titansäure. Mit Königswasser tritt viel rascher Lösung ein, die entstehende Titansäure verlangsamt aber alsbald die Reaktion.

Verdünnte Schwefelsäure löst Titan leichter, sogar in der Kälte; um aber eine rasche Wirkung zu erreichen, muss man die Temperatur steigern. Dann entweicht Wasserstoff und die Lösung färbt sich violett. Mit concentrierter kochenden Schwefelsäure entsteht schweflige Säure.

In einem Gemenge von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure löst sich Titan unter heftigem Aufbrausen. Die Einwirkung vollzieht sich so rasch, wie beim Silicium.

Oxydationsmittel greifen Titan mit einer gewissen Heftigkeit an. Geschmolzener Salpeter wirkt ohne merkliche Wärmeentwicklung; wirft man aber pulverförmiges Titan in Kaliumchlorat bei dessen Zezetzungstemperatur, so tritt eine lebhafte Feuererscheinung an.

Auch die geschmolzenen Alkalicarbonate wirken unter Feuererscheinung, ebenso ein Gemenge von Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat.

Erhitzt man Titanpulver in einem Wasserdampfstrom, so beginnt die Zersetzung erst bei 700° und geht erst bei 800° regelmässig vor sich. Es entsteht Titansäure und der Wasserstoff entweicht.

Fluorsilber wird durch pulverförmiges Titan bei 320° unter Feuererscheinung reduziert.

Analyse. — Pulverförmiges Titan wird durch ein Gemenge von 2 Teilen Kaliumcarbonat und 8 Teilen Caliumnitrat aufgeschlossen. Die weisse Schmelze wird in kaltem Wasser aufgenommen; der unlösliche Rückstand von Titanat wird in kalter Salzsäure gelöst und mit der ersten Lösung vereinigt. Hierauf fällt man die Titansäure mit Ammoniak, unter Beachtung der für diese Analyse angegebenen Vorsichtsmassregeln.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs entfernt man das Titan durch einen Strom von reinem und trockenem Chlor bei Dunkelrotglut; durch Verbrennung des schwarzen Rückstandes in Sauerstoff erhält man Kohlensäure und Asche.

Diese Analysen ergaben folgende Resultate:

	1.	2.	3.
Titan	94,80	96,11	96,69
Kohlenstoff	3,81	2,82	1,91
Asche	0,60	0,92	0,41

Titancarbid TiC. — Erhitzt man durch einen elektrischen Bogen von 1000 Ampères und 70 Volts ein Gemenge von Titansäure (160 Teile) und Kohlenstoff (70 Teile), so erhält man nach 10 Minuten ein bestimmtes Carbid nach der Gleichung

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$$

Dieses Titancarbid erscheint in gut geschmolzenen Klumpen mit krystallinischem Bruch, oder in Krystallansammlungen; es enthält einen geringen Überschuss von Kohlenstoff, welcher als Graphit auskrystallisiert ist.

Dieser Graphit hält hartnäckig Titan zurück und hinterlässt bei der Verbrennung in Sauerstoff eine gelblich weisse Asche, in der man leicht Titansäure nachweisen kann.

Das Titancarbid hat die Dichte 4,25; es wird von Salzsäure nicht angegriffen, welche Eigenschaft in gewissen Fällen eine leichte Trennung von überschüssigem Titan ermöglicht. Königswasser wirkt langsam ein. Bei 700^0 tritt mit Wasserdampf keine Reaktion ein. Die anderen Reaktionen sind denen des Titans ähnlich. Indes brennt es in Sauerstoff viel besser als jenes. Bei beginnen-

der Rotglut fängt es in Sauerstoff Feuer, und die entwickelte Wärme genügt, um die Substanz zur Weissglut zu erhitzen. Pulvert man es und wirft es in die Flamme eines Brenners, so entstehen sehr schöne Funken, viel glänzender als die des Titans.

Analyse.

	1.	2.	3.	theoretisch für TiC.
Kohlenstoff	20,06	19,40	19,18	19,36
Titan	—	79,84	80,41	80,64

Stickstofftitan. — Das durch Erhitzen von Titansäure mit Kohle oder allein mit einem Bogen von 300 Ampères und 70 Volts erhaltene Stickstofftitan bildet geschmolzene bronzefarbene Massen, die schwer zerreiblich und sehr hart sind, Rubin ritzen und Diamant langsam schleifen. Die Dichte ist 5,18.

Die Analyse ergab 78,3 und 78,7% Titan. Diese kohlenstofffreie Verbindung entspricht also dem von Friedel und Guerin beschriebenen Stickstofftitan mit der Dichte 5,28 und einem Titangehalt von 78,1%.

Titanoxyd. — Das durch Einwirkung eines elektrischen Bogens von geringer Intensität auf Titansäure gewonnene blaue Oxyd nähert sich seinem Aussehen nach ziemlich dem Titanmonoxyd, dessen Existenz noch zweifelhaft ist; es wurde bisher nur von Laugier und Karsten erwähnt.

Das von uns erhaltene Oxyd erscheint als dunkel indigoblau gefärbte Masse, gebildet und bedeckt von Krystallanhäufungen.

Schlussfolgerungen. — Lässt man die Wärme eines elektrischen Bogens von wechselnder Intensität auf ein Gemenge von Titansäure und Kohle wirken, so erhält man:

1. Blaues Titanmonoxyd;
2. Geschmolzenes Stickstofftitan Ti_2N_2;
3. Geschmolzenes Titan oder ein krystallisiertes Titancarbid TiC.

Geschmolzenes Titan ist der feuerbeständigste Körper, den wir bisher im elektrischen Ofen erhalten haben; es ist schwerer schmelzbar als Vanadin und lässt Metalle, wie reines Chrom, Wolfram, Molybdaen und Zirkonium weit hinter sich. Es konnte im elektrischen Ofen nur bei einer Temperatur dargestellt werden, die höher war als die der Zersetzung des Stickstofftitans, mittelst des Bogens einer Maschine von 100 Pferdekräften. Geschmolzenes Titan zeigt dem Stickstoff gegenüber eine geringere Affinität, als die durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Fluortitanalkali erhaltenen Pulver; dieses pulverförmige Titan verbrennt indes in Stickstoff bei 800°.

Titan nähert sich in der Gesamtheit seiner Eigenschaften den Metalloiden, besonders dem Silicium.

I. — Silicium.

Bereits früher haben wir berichtet, dass man Kieselsäure im elektrischen Ofen leicht verflüchtigen könne. Bei Anwendung eines Stromes von 1000 Ampères und 50 Volts geht die Bildung von Kieselsäuredampf in sehr reichlicher Weise vor sich. In wenigen Augenblicken ist man von sehr leichten Kieselsäurefäden umgeben, die in der Luft schweben und lange Zeit suspendiert bleiben. Untersucht man diese Fäden unter dem Mikroskop, so findet man, dass sie aus sehr kleinen Kügelchen von Kieselsäure bestehen, die in Wasser das Brown'sche Phänomen zeigen.

Setzt man den Versuch nicht bis zur völligen Verflüchtigung der Kieselsäure fort, so findet man im unteren Teile des im Tiegel hinterbleibenden Rückstandes mitunter ganz charakterische Siliciumkrystalle, wie die von de Senarmont beschriebenen. Aus diesem ersten Versuch ersehen wir, dass Kieselsäure bei hoher Temperatur durch Kohle reduzierbar ist.

Erhitzten wir in unserem elektrischen Ofen ein Gemenge von Bergkrystall und Koblepulver in einem an einem Ende geschlossenen Kohlezylinder, so war die Erscheinung noch viel deutlicher.

Die Mündung des Rohres ist von flockiger Kieselsäure umgeben; darunter findet man sehr deutliche, fast farblose Krystalle von Siliciumcarbid und noch weiter unten einen ganzen Ring von schwarzen glänzenden Krystallen, hie und da mit geschmolzenen Kügelchen untermischt[1]); diese schwarzen Krystalle werden nur von dem Gemenge von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure angegriffen. Sie fangen in der Kälte in Fluor Feuer und verbrennen lebhaft zu Fluorsilicium. Einige zeigen sehr deutlich das Aussehen der übereinander geschichteten, durch Lösung in geschmolzenem Zink erhaltenen Krystalle. Sie sind immer mit Siliciumcarbid vermischt; der krystallinische Staub aus dem ganzen Rohre enthielt aber 28—30% krystallisiertes Silicium.

Dieser von uns mehrmals wiederholte Versuch beweist also, dass Kieselsäure unter der Wirkung des elektrischen Bogens von Kohle reduziert wird und Silicium liefert.

Wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist, entzieht sich ein Teil der Kieselsäure der Einwirkung des Kohlenstoffs und kann sich in Form von Krystallen oder geschmolzenen Kügelchen vorfinden.

Dies Verfahren könnte zur Darstellung von Silicium verwendet werden, wenn man den Siliciumdampf im Augenblick seines Entstehens abkühlen würde.

Vigouroux wies unter Anwendung unseres elektrischen Ofens nach, dass flüssige Kieselsäure leicht durch Aluminium reduziert werden und eine gute Ausbeute an krystallisiertem Silicium liefern könnte.

J. — Aluminium.

Thonerde wurde bisher als ein nicht reduzierbares Oxyd angesehen; dies ist nicht der Fall.

Bringt man ganz durchsichtige Korundkrystalle in einem Schiffchen in die Mitte des Kohlerohres unseres elektrischen Ofens,

[1]) Einige dieser Siliciumkügelchen enthalten kleine, gut durchsichtige, schön gelb gefärbte Krystalle von Siliciumcarbid.

und erhitzt man mit Hülfe eines Stromes von 1000 Ampères und 80 Volts, so wird die Thonerde in einigen Minuten verflüchtigt. Das ganz in Graphit verwandelte Schiffchen enthält keine Spur von Asche, und auf beiden Seiten des Rohres findet man ein krystallinisches Gewebe von Graphit und Thonerde und darüber Kügelchen mit 2—3 mm Durchmesser, die leicht als metallisches Aluminium zu erkennen sind.

Man kann diesen Versuch anders ausführen, indem man ein Kohlerohr verwendet, welches an einem Ende geschlossen ist und derart in den Ofen gebracht wird, dass das geschlossene Ende zum Temperaturmaximum erhitzt wird. Das Rohr misst 40 cm in der Länge und 40 mm im inneren Durchmesser. Auf den Boden davon bringt man ca. 100 g Thonerde und erhitzt 15 Minuten lang mit einem Strom von 300 Ampères und 65 Volts. Gegen Ende des Versuches entweichen reichliche Dämpfe aus der Öffnung des Rohres, welche bei Verdichtung an einem kalten Körper einen weissen Beschlag von Thonerde liefern.

Behandelt man diese Substanz in der Kälte mit verdünnter Essigsäure zur Entfernung der Spuren von Eisen und Kalk, wäscht hierauf mit destilliertem Wasser und trocknet, so findet man in der Mitte von unregelmässigen Massen sehr kleine Kügelchen von geschmolzener Thonerde.

In dem oberen Teile des Rohres findet man nach dem Erkalten einen weissen Beschlag von Thonerde und im unteren Teile ein Stück geschmolzener Thonerde, welches ein verschiedenes Aussehen besitzt, je nachdem das Oxyd sich in mehr oder weniger heissen Partien befunden hatte.

Der Teil, der der höchsten Temperatur ausgesetzt gewesen war, ist mit einer Haut von Graphit bedeckt, welcher von der Kondensation des das Rohr erfüllenden Kohlenstoffdampfes herstammt. An der Wandung bemerkt man kleine weisse oder leicht gelbliche Kügelchen, welche aus einem Gemenge von Aluminium und dem Carbid dieses Metalles bestehen.

Die Reaktion wird viel triftiger, wenn man unter gleichen Bedingungen ein inniges Gemenge von Thonerde und Stärke erhitzt;

durch die Zersetzung letzteren Körpers entsteht der zur Reduktion notwendige Kohlenstoff.

Bei einer Operation, die 18 Minuten dauerte (300 Ampères und 65 Volts), erhielten wir eine gewisse Menge Aluminium, welches schöne Blättchen des später zu beschreibenden Carbids C_3Al_4 enthielt.

Dieser Versuch wurde viermal, stets mit gleichem Resultate, wiederholt; jedesmal war auch das erkaltete Gemenge mit Graphit bedeckt, welcher von der Verdichtung des Kohlenstoffdampfes herrührte.

Eine andere Versuchsreihe, die in Tiegeln bei weniger hoher Temperatur ausgeführt wurde, zeigte uns, dass Thonerde allein in Kohletiegeln geschmolzen und flüssig erhalten werden könne, ohne dass Reduktion eintritt.

Bei einem Experiment mit einem einseitig geschlossenen Rohre geschah es, dass das andere Ende des Zylinders durch einen Pfropfen aus Thonerde und Kohle verstopft wurde. Diese Operation, die nicht so lange ausgedehnt worden war, wie die vorangehenden, in Folge eines Kurzschlusses, lieferte uns in dem erhitzten Teile ein Netz aus Graphit und sehr dünnen hexagonalen Krystallen, welche Farbenspielerscheinungen zeigten und ganz aus Thonerde bestanden. Das Rohr enthielt nicht eine Spur von metallischem Aluminium. Die Entstehung dieses Gemenges von Korund und krystallisiertem Graphit bewies, dass der so leicht gebildete Thonerdedampf und Kohlenstoffdampf in Berührung sein können, ohne dass Aluminium gebildet wird.

Es bedarf einer viel höheren Temperatur, damit Kohlenstoffdampf im Stande ist, Thonerdedampf zu reduzieren.

Thonerde wird also im elektrischen Ofen durch Kohle nicht reduziert; die Reduktion tritt aber ein, wenn die Dämpfe dieser beiden Körper auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt werden.

Dann giebt die Thonerde Sauerstoff ab und liefert metallisches Aluminium, welches sich zum Teil mit Kohlenstoff sättigt.

Verunreinigungen des Aluminiums [1]). — Die vorangehenden Untersuchungen, wie auch die Entdeckung des später zu beschreibenden, krystallisierten Aluminiumcarbids führten uns dazu, die analytische Untersuchung des elektrolytisch dargestellten Aluminiums in Angriff zu nehmen.

Die in Frankreich von Henri Sainte-Claire Deville im Jahre 1854 begründete Aluminium-Industrie unterliegt gegenwärtig sehr rasch vor sich gehenden Veränderungen. Seitdem man das Metall durch Zersetzung der Thonerde mittelst starker Ströme gewinnen konnte, ist seine Darstellung genügend praktisch geworden, dass der Preis des Metalles auf 4 Francs per Kilogramm sinken konnte. Das rasche Fortschreiten dieser Industrie gestattet die Annahme, dass der gegenwärtige Preis noch mehr herabgesetzt werden wird.

Die Eigenschaften dieses Metalles von so bedeutender Leichtigkeit werden dann zahlreiche Anwendungen gestatten.

Die Punkte in zweiter Linie, die neuer Untersuchungen bedürfen, wie die Affinierung des Aluminiums, oder die billige Gewinnung von reiner Thonerde aus Bauxit oder Kaolin werden ohne Zweifel bald aufgeklärt werden.

Das technische Aluminium hat bereits einige Absatzgebiete; ausser dem, dass es zur Affinierung von Stahl und Roheisen [2]) verwendet wird, zeigen einige seiner Legierungen sehr merkwürdige Eigenschaften.

Die verschiedenen Forscher, die sich mit den Eigenschaften des Aluminiums beschäftigten, fanden oft sehr widersprechende Resultate. Dasselbe war der Fall, als man in einigen Ländern versuchte, es wegen seines geringen Gewichtes zur Herstellung kleiner Ausrüstungsgegenstände zu verwenden, wie zu Schüsseln, Feldflaschen und Kochkesseln, um das Gewicht des Tornisters für den Infanteristen zu verringern. Bald verhielt sich das Metall günstig

[1]) *Comptes rendus* 2. Juli 1894, t. CXIX. p. 12.

[2]) Diese Affinierung von Stahl war in England von Hadfield und in Frankreich von Le Verrier ausgearbeitet worden.

und zeigte Eigenschaften, die die Anwendung empfahlen, bald bewirkte es nur Enttäuschungen.

Diese Schwierigkeiten stammen von der Verschiedenheit der Zusammensetzung des technischen Aluminiums.

Wir wollen hinzufügen, dass das nach den verschiedenen elektrolytischen Verfahren gewonnene Aluminium niemals rein, und seine Zusammensetzung ziemlich schwankend ist; alle Metallurgen wissen, welchen Einfluss Spuren von fremden Körpern auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Metalles besitzen. Es wäre demnach für die Industrie von Interesse, die Darstellung eines möglichst reinen Aluminiums anzustreben, dessen Eigenschaften konstant wären, und immer dieselben Resultate erhalten lassen würden.

Die bisher bekannten Verunreinigungen des technischen Aluminiums sind zwei: Eisen und Silicium.

Das Eisen stammt von dem Mineral, den Elektroden und den Tiegeln. Man sollte es durch die Wahl reiner Thonerde und die sorgfältige Herstellung von Elektroden und Tiegeln vermeiden können. Minet hat hierüber interessante Untersuchungen veröffentlicht und genau festgestellt, welchen ärgerlichen Einfluss eine kleine Menge Eisen ausüben könnte.

Das Silicium rührt auch zum Teil von Elektroden und Tiegeln, aber besonders von der verarbeiteten Thonerde her: Das Vorhandensein dieses Metalloids scheint schwieriger zu verhüten zu sein. Es zeigt manchmal gar keinen schädlichen Einfluss, wir konnten den Gehalt davon leicht durch einfaches Schmelzen des Metalles unter einer Schicht von Fluoralkali verringern[1]).

[1]) Das zu dieser Untersuchung verwendete Muster Aluminium zeigte folgende Zusammensetzung:

Aluminium	98,02
Eisen	0,90
Silicium	0,81
Kohlenstoff	0,08
Stickstoff	Spuren.

Nach einmaligem Schmelzen unter einer Schicht von Fluoralkali enthielt es nur mehr 0,57 % Silicium.

Ausser Silicium und Eisen kommen aber im technischen Aluminium beständig noch zwei, bisher nicht bekannte Verunreinigungen vor, Stickstoff und Kohlenstoff. Behandelt man ein Stück technisches Aluminium mit 10 prozentiger Kalilauge, so wird das Metall rasch angegriffen, und der sich reichlich entwickelnde Wasserstoff führt eine geringe Menge Ammoniak mit sich. Man kann letzteres nachweisen, indem man den Wasserstoff Blase für Blase durch Nessler'sches Reagens hindurchleitet.

Alsbald entsteht eine Färbung, endlich ein mehr oder weniger reichlicher Niederschlag. Es ist sehr wichtig, bei dieser Reaktion nur absolut reines Kali zu verwenden.

Leitet man einen Strom Stickstoff in geschmolzenes Aluminium, so sättigt dieses sich mit dem Gase, und das so gewonnene Metall zeigte eine leichte Verringerung in seiner Bruchfestigkeit und seinem Dehnungsvermögen. Die Gegenwart von Stickstoff verändert also die physikalischen Eigenschaften des Aluminiums. [1])

Mallet, Professor an der Universität von Virginia, hatte im Jahre 1876 die Existenz eines Stickstoffaluminiums angegeben; diesem in Aluminium leicht löslichen Körper muss die Änderung der Eigenschaften zugeschrieben werden. [2])

Kohlenstoff trafen wir in technischem Aluminium konstant und in grösserer Menge als Stickstoff an. Behandelt man ca. 100 g Aluminium mit einem Strom von gut sauerstofffreiem Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoff, so hinterbleibt ein grauer Rückstand. Nimmt man diesen mit verdünnter Salzsäure auf, so erhält man sehr leichten amorphen Kohlenstoff von brauner Farbe, der in Sauerstoff vollständig verbrennt unter Bildung von Kohlensäure; er enthält keine Spur von Graphit. Man kann eine Gewichtsbestimmung dieses Kohlenstoffs ausführen, indem man ca. 10 g

1)

	Grenze der Elastizität	Bruch-festigkeit	Dehn-barkeit
Geschmolzenes Aluminium . . .	7,5 kg	11,102 kg	9 mm
Mit Stickstoff gesättiges Aluminium	6,5 kg	9,600 kg	6 mm

2) J. Mallet. Über Stickstoffaluminium. *Journ. of the chem. Society* t. XXX. p. 349; 1876.

Aluminium mit concentrierter Kalilauge behandelt. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, trocknet und verbrennt schliesslich im Sauerstroffstrom. Aus dem Gewicht der aufgefangenen Kohlensäure kann man das des Kohlenstoffs bestimmen. Wir fanden auf diese Weise folgende Zahlen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	0,104	0,108	0,080

Die Einwirkung von Kohlenstoff auf die physikalischen Eigenschaften des Aluminiums erschien uns sehr charakteristisch.

Um sie besonders hervortreten zu lassen, schmolzen wir in einem Tiegel Aluminium von guter Qualität und gossen einen Teil davon in eine Form; in der übrigen noch flüssigen Masse lösten wir krystallisiertes Aluminiumcarbid, welches im elektrischon Ofen dargestellt worden war. Einige Augenblicke später goss man eine neue Probe Metall; man hatte so zwei Muster, eines von geschmolzenem Aluminium und eines von kohlenstoffhaltigem Aluminium.

Aus diesen Gusstücken entnahm man Proben; während das geschmolzene Aluminium auf den Quadratmillimeter eine Bruchfestigkeit von 11,1 kg und eine Dehnbarkeit von 9^{mm} auf 100 besass, zeigte das carburierte Aluminium nur eine Bruchfestigkeit zwischen 8,6 und 6,5 kg und eine Dehnbarkeit von $3-5^{mm}$ auf 100.[1])

Wir hatten Gelegenheit, Analysen von Aluminium aus den drei grossen Fabriken in La Praz (Frankreich), Neuhausen (Schweiz) und Pittsburg (Vereinigte Staaten) auszuführen, wobei wir eine andere Verunreinigung entdeckten, die hinsichtlich der

[1]) Diese Versuche werden mit dem geschmolzenen Metall, wie es war, ohne Auswalzen oder Ausglühen angestellt.

Nach einmaligem Walzen oder Ausglühen erhielt man folgende Zahlen:

	Elastizitätsgrenze	Bruchfestigkeit	Dehnbarheit
Carburiertes Aluminium. . . .	20 kg	20,793 kg	$2,5^{mm}$
Nach dem Walzen und Ausglühen	7,7 kg	13,800 kg	$26,5^{mm}$

Dauerhaftigkeit des Metalls grosse Bedeutung zu haben scheint. Wir meinen die Anwesenheit von Natrium im technischen Aluminium.

Das Vorkommen von Natrium in einigen Aluminiumsorten kann man folgendermassen nachweisen: man bringt 250 g sorgfältig dargestellter Feilspäne in eine Flasche aus Aluminium mit 300 cc destilliertem Wasser, welches in einem Metallapparat dargestellt worden war. Nun überlässt man das Gemenge zwei Wochen lang sich selbst, erhitzt es aber jeden Tag zum Sieden. Hierauf bringt man es auf ein Filter[1]), wäscht mit kochendem Wasser und verdampft die leicht alkalische Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockene. Man erhitzt zur Dunkelrotglut, die Masse färbt sich braun; auf Zusatz von reiner verdünnter Salzsäure tritt eine deutliche Kohlensäureentwicklung ein. Man verdampft von neuem zur Trockene, erhitzt auf 300°, um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, und erhält so einen Rückstand, der alle Eigenschaften von Chlornatrium zeigt. Man löst in Wasser und bestimmt das Chlor als Chlorsilber; aus dem Gewicht berechnet man die Menge Natrium, welche der Aluminiumfeile durch Wasser entzogen wurde.

Bei der vollständigen Analyse des Metalles fanden wir Natrium in einer gewissen Anzahl von Aluminiummustern. Der Gehalt schwankte zwischen 0,1 und 0,3 %. Ein Aluminium, seinerzeit von der Firma Bernard dargestellt, enthielt 0,42 % [2])

Enthält ein Aluminium eine kleine Menge Natrium, so wird es von kaltem Wasser zuerst langsam angegriffen; die Einwirkung dauert aber an und nimmt an Intensität zu. In der That kann man beobachten, wenn eine kleine Menge Wasser, welches nicht

[1]) Bei diesem Versuche erhält man oft eine kleine Menge löslicher Thonerde, die ohne Zweifel der kolloidalen Thonerde analog ist, welche durch's Filter geht und dann ausfällt.

[2]) Das Vorkommen von Natrium im technischen Aluminium beweist, dass bei der Elektrolyse des Gemenges von Kryolith und Thonerde sekundäre Reaktionen eintreten, in welchen Natrium je nach der Zusammensetzung des Bades und der Intensität des Stromes eine verschiedene Rolle spielen kann.

erneuert wird, sich mit einem Blech von solchem Aluminium zusammen befindet, dass zuerst eine dünne Schicht Thonerde auf dem Metall gebildet wird. Nach mehreren Tagen zeigt die Flüssigkeit mit empfindlichem Lakmuspapier alkalische Reaktion. Von da an geht die Zersetzung rascher vor sich. An allen Stellen, wo das Aluminium Natrium enthält ist ein wenig Alkali entstanden, welches auf das Metall unter Bildung eines Aluminates einwirkt. Dieses Natriumaluminat wird hierauf vom Wasser zersetzt; es entsteht Thonerde und Aetznatron, und wenn die Flüssigkeit leicht alkalisch ist, ist es erklärlich, dass die Zersetzung lebhafter wird.

Mit Aluminium hergestellte Legierungen werden also ganz verschiedene Eigenschaften haben, je nachdem sie eine kleine Menge Natrium enthalten werden oder nicht.[1])

So hat Riche in einer Arbeit über Legierungen von Aluminium mit Zinn angegeben, dass Wasser von denselben bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werde.[2]) Es gelang mir, eine ähnliche Legierung mit 6 % Zinn aus einem ganz natriumfreien Aluminium herzustellen; nach zweimonatlichem Stehen in gewöhnlichem Wasser wurde das Metall an mehreren Stellen fleckig, zeigte kleine Auswitterungen von Thonerde, aber keine Spur einer Gasentwicklung. Dieser Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: Vollständig natriumfreies Aluminium wurde mit 6 % Zinn legiert unter Vermeidung der Einwirkung von Stickstoff und der Ofengase, denn Franck hat gezeigt, dass Aluminium bei Rotglut Kohlensäure und sogar Kohlenoxyd zersetzt. Man erhielt so eine Legierung, die beim Walzen unter starkem Drucke folgende Zahlen ergab:

	Ausgeglüht.	Gehärtet.
Widerstand	17,6 kg.	28,43 kg.
Elastizität	8,2 kg.	22,90 kg.
Dehnbarkeit	20 mm.	6 mm

[1]) Es ist also bei allen Untersuchungen auf diesem Gebiete unerlässlich, zuerst die genaue Zusammensetzung des zu verwendenden Aluminiums festzustellen.

[2]) Riche. Recherches sur les alliages de l'aluminium. *Journal de pharmacie et de Chimie*, 6e série t. I. p. 5, 1895.

Ein Blatt dieses Metalls wurde in zwei Teile geteilt: der eine wurde in Seinewasser gebracht, welches jeden Tag durch Umschütteln mit Luft gesättigt wurde; den anderen brachte man in ein Glas aus böhmischem Glase mit Seinewasser, auf welchem sich eine Ölschicht von mehreren Centimetern befand. Die mittlere Laboratoriumstemperatur betrug ca. 20°. Der Versuch wurde am 30. September angesetzt und dauerte zwei Monate. Während dieser Zeit bedeckte sich das Aluminium mit weissen Auswitterungen und wurde fast auf der ganzen Oberfläche fleckig, aber in beiden Fällen entwickelte sich auch nicht ein Bläschen Wasserstoff. Die Probe in dem Wasser, welches täglich geschüttelt wurde, wurde rascher angegriffen.

Dieser Versuch wurde nur mit einer Legierung von geringem Zinngehalt ausgeführt. Riche hat angegeben, dass die Zersetzung des Wassers bei höherem Zinngehalt sehr lebhaft würde; deshalb ist jeder Versuch, Aluminium mit einer Zinnlegierung zu löten, von vornherein abzuweisen.

Aluminium ist übrigens ein Metall, welches nach sorgfältigem Glühen sich sehr leicht prägen und walzen lässt. Man sollte also nicht mehr verlangen, als es leisten kann.

Riche, dem ich diese Erfahrungen vor der Veröffentlichung mitgeteilt habe, hat auch das Vorkommen von Natrium in einigen Aluminiumsorten beobachtet.

Hr. Moissonier, erster Apotheker im Militärspital Saint Martin, der weitgehende Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt hat, hat sogar ein Muster mit 0.4 % Natrium gefunden.

Noch auf einen anderen wichtigen Punkt müssen wir gelegentlich der Aluminiumlegierungen, besonders der mit Kupfer, hinweisen. Jede nicht homogene Legierung ist sehr wenig dauerhaft.

Dumas bereits hat in seiner Arbeit über das Aequivalentgewicht des Aluminiums darauf hingewiesen, dass das nach dem Verfahren von Deville gewonnene Aluminium nicht homogen sei.[1])

[1]) Dumas. „Ich erkannte darauf, dass im unreinen Aluminium die Verteilung von Eisen und Silicium nicht gleichmässig ist." Memoires sur les

Wir hatten oft Gelegenheit, den schlechten Einfluss dieses Mangels an Homogeneïtät an gepressten Aluminiumgegenständen zu konstatieren. Überlässt man destilliertes Wasser in einem solchen Gefässe sich selbst, so sieht man nach ca. 14 Tagen kleine weisse Flecken von Thonerdehydrat sich bilden; der Fleck umgibt sich mit einem glänzenden Kranz und fährt fort zu wachsen. Schneidet man das angegriffene Stück ab und entfernt das Thonerdehydrat, so sieht man unter dem Mikroskope, dass dort meist ein Teilchen Kohlenstoff oder anderer Substanz vorhanden ist, welches ein galvanisches Element gebildet hat, wodurch das Metall auf eine mehr oder weniger grosse Oberfläche zersetzt wurde. Lässt man statt Wasser eine gesättigte Chlornatriumlösung in Berührung mit diesem nicht homogenen Aluminium, so wird die Erscheinung verstärkt und jedes Kohlenstoffteilchen wirkt so heftig auf das Aluminiumblech ein, dass dasselbe durchlöchert wird.

Die Bildung von kleinen galvanischen Elementen auf der Oberfläche des Aluminiums ist die Ursache der Veränderung des Metalles.

Bei einem ganz homogenen Metall dagegen, welches weder Stickstoff noch Kohlenstoff noch Natrium enthält, zeigt sich keinerlei Veränderung; das Wasser, welches damit in Berührung war, bewahrt seine Klarheit und enthält keine Thonerde.

Dieselbe Erscheinnng zeigt sich, bei mit Wasser verdünntem Alkohol z. B. bei Rum und erklärt, warum gewisse Feldflaschen aus Aluminium von schlechter Qualität angegriffen werden, und zwar mitunter ziemlich stark.[1])

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass Aluminium immer nur allein verwendet werden sollte, da es ein grosses Bestreben zeigt, mit jedem anderen Metall eine galvanische Kette zu bilden.

équivalents des corps simples. *Annales de Chimie et de Physique.* 3e série t. LV. p. 153.

[1]) Plage und Lebin haben die Angreifbarkeit von einigen Aluminiumsorten der Einwirkung von Tannin zugeschrieben, gelegentlich von Untersuchungen, welche im Laboratorium der Friedrich Wilhelms-Universität in Berlin angestellt wurden. Über Feldflaschen und Kochkessel aus Aluminium. Berlin 1893.

Teile von Eisen oder Messing, die sich in Berührung mit Aluminium befinden, werden stets in kurzer Zeit die Oxydation des Metalles und seine Umwandlung in Thonerde bewirken. Alle Industriellen, welche grosse Aluminiumflächen herzustellen hatten, haben durch Erfahrung zu ihrem Schaden die allgemeine Gültigkeit dieser Zersetzung kennen gelernt.

Technisches Aluminium enthält also ausser Eisen und Silicium eine kleine Menge Kohlenstoff, Spuren von Stickstoff[1]) und manchmal Natrium. Diese verschiedenen Stoffe sind von bedeutendem Einfluss auf die Eigenschaften des Aluminiums. Es ist zu hoffen, das die Elektrometallurgie bald im Stande sein wird, ein Metall von grösserer Reinheit und von konstanter Zusammensetzung herzustellen.

Wir brauchen bei dieser rein chemischen Untersuchung nicht auf die Wichtigkeit des wiederholten Glühens beim Walzen und Prägen des Aluminiums hinzuweisen. Bekanntlich springt das Metall ohne diese Vorsichtsmassregel leicht und wird zu jeder Verwendung ungeeignet.

Neue Methode zur Darstellung von Aluminiumlegierungen[2]). — Die Methode, welche wir weiter oben zur Darstellung einer Legierung von Aluminium und Vanadin, ausgehend von Vanadinsäure, angegeben haben, kann auf eine gewisse Anzahl Oxyde ausgedehnt werden. Sie beruht auf der bedeutenden Affinität des Aluminiums zu Sauerstoff. Durch die Arbeiten von Winkler und anderen Forschern wurde bereits die Leichtigkeit der Reduktion gewisser Sauerstoffverbindungen durch Magnesium festgestellt. In manchen

[1]) Wir wollen noch hinzufügen, dass technisches Aluminium oft eine kleine Menge Thonerde ohne jede krystallinische Gestalt einschliesst. Endlich fanden wir in einigen Proben nach der Behandlung mit Salzsäure unter dem Mikroskope sehr deutliche kleine Krystalle von Borocarbid. Das Bor in dieser Verbindung stammte von der Borsäure, welche als Bindemittel für die Kohle der Elektroden gedient hatte.

[2]) *Comptes rendus*. No. 23 vom 8. Juni 1896 t. CXXII. p. 1302.

Fällen kann auch Aluminium verwendet werden. Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft gelang es mir, Legierungen von Aluminium mit den meisten feuerbeständigen Metallen zu erhalten, die ich durch Reduktion im elektrischen Ofen isoliert habe.

Die Darstellung dieser Legierungen ist sehr einfach; sie besteht darin, auf ein flüssiges Aluminiumbad ein Gemenge von Aluminiumfeile mit dem zu reduzierenden Oxyd zu werfen.

Die Verbrennung eines Teiles des Aluminiums in der Luft an der Oberfläche des Bades entwickelt eine so grosse Wärmemenge, dass die beständigsten Oxyde reduziert werden. Das Metall geht hierauf kontinuierlich in das Aluminiumbad über und erhöht den Schmelzpunkt der Legierung. Die Darstellung geschieht auf trockenem Wege und ohne Anwendung irgend eines Flussmittels.

Ich konnte auf diese Weise Legierungen von Aluminium mit Nickel, Molybdaen, Wolfram, Uran und Titan darstellen. Oft kommt es vor, dass die bei der Reaktion entwickelte Wärme so gross ist, dass das Auge den Schein nicht vertragen kann. Wir haben mehrere male Legierungen mit 75 % Wolfram dargestellt, die nur dank dieser grossen Wärmeentwickelung flüssig erhalten werden konnten. Legierungen mit 10 pCt. lassen sich leicht gewinnen. Man darf auch nicht vergessen, dass die Reaktion manchmal unter Explosion vor sich geht.

Diese verschiedenen Legierungen schienen mir einigermassen von Interesse zu sein. Sie gestatten nämlich, diese feuerbeständigen Metalle, deren Schmelzpunkt höher liegt, als die Temperatur unserer gewöhnlichen Öfen, in irgend ein Metall, auch von niedrigem Schmelzpunkt einzuführen.

Bringt man zum Beispiel metallisches Chrom mit geschmolzenem Kupfer zusammen, so löst letzteres nur eine sehr geringe Menge, ca. ein halbes Prozent davon und es ist unmöglich, darüber hinauszukommen. Nimmt man aber eine Legierung von Aluminium und Chrom, so löst sich dieselbe in allen Verhältnissen in dem geschmolzenen Kupfer unter Bildung einer gemischten Legierung von Kupfer, Chrom und Aluminium. Aus dieser kann man das Aluminium leicht entfernen, indem man das geschmolzene Bad mit

einer dünnen Schicht von Kupferoxyd bedeckt. Letzteres löst sich bekanntlich leicht in Kupfer und oxydiert das Aluminium, welches sich als Thonerde auf der Oberfläche des Bades abscheidet.

Dieses Verfahren könnte auch dazu dienen, Wolfram oder Titan in flüssigen Stahl im Martin-Siemens-Ofen einzuführen. Das überschüssige Aluminium würde rasch oxydiert werden und in die Schlacke übergehen. Man könnte es auch durch Zusatz von Eisenoxyd entfernen.

Wir halten diese Methode für allgemein anwendbar und geeignet, eine grosse Zahl neuer Legierungen zu gewinnen.

Analyse von Aluminium und seinen Legierungen[1]). — Da die Verunreinigungen, welche wir im technischen Aluminium vorfinden, seine Eigenschaften, einschneidend modifizieren, ist es wichtig, die Analyse davon möglichst genau auszuführen. Die bisher in der Industrie verwendeten Verfahren lassen zumeist viel zu wünschen übrig, sei es, dass man den eisenhältigen Rückstand, den Aluminium nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure hinterlässt, für Silicium ansieht, sei es, dass man das Aluminium durch Differenz bestimmt.

Vorversuche. — Zunächst ist zu ermitteln, ob das Aluminium Kupfer enthält. Man löst eine kleine Menge Aluminium, ca. 2 g in verdünnter Salzsäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein. Wenn der Kupfergehalt sehr gering ist, empfiehlt es sich, die Lösung gelinde zu erwärmen, und während mehrerer Stunden nach dem Einleiten lauwarm zu erhalten. Man filtriert und bestimmt das Kupfer qualitativ in dem Rückstand. Hierauf wird der Weg zur qualitativen Ermittelung von Silicium, Eisen, Kohlenstoff, Stickstoff, Titan und Schwefel eingeschlagen[2]).

[1]) *Comptes rendus* vom 9. Dezember 1895. t. CXXI. p. 851.

[2]) Wir haben bereits früher mitgeteilt, wie man die Gegenwart von Stickstoff im Aluminium nachweisen könnte.

Impuretés de l'aluminium industriel. *Comptes rendus.* t. CXIX. p. 12. 1894.

1. Aluminium ohne Kupfer. — *Bestimmung des Siliciums.* — Ungefähr 3 g Metall werden in auf ein Zehntel verdünnter reiner Salzsäure gelöst. Wenn ein grau gefärbter Rückstand (welcher Silicium, Eisen, Aluminium und Kohle enthält) bleibt, so schmilzt man denselben im Platintiegel mit etwas Natriumcarbonat. Den Tiegelinhalt löst man in verdünnter Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der ersten. Die ganze Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, und die Schale hierauf in einem Heissluft-Heizschrank auf 125^0 erhitzt. Der Rückstand muss dann ganz weiss und pulverförmig sein, und an dem Glasstab nicht mehr haften bleiben. Um dies zu erreichen, empfiehlt es sich, die Wände der Schale mit einem Spatel abzukratzen, und die vorhandenen Brocken mit einem Achatpistill zu zerdrücken. Nach 12 Stunden entfernt man die Schale aus dem Trockenschrank, nachdem man sich überzeugt hat, dass ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab, über den Rückstand gebracht, keine weissen Nebel mehr entstehen lässt, woraus folgt, dass keine freie Salzsäure mehr zugegen ist.

Nach dem Trocknen nimmt man mit lauwarmem destillierten Wasser, dem man möglichst wenig Salzsäure zusetzt, auf, erhitzt einige Minuten lang zum Sieden, wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt und filtriert. Nach dem Waschen und Trocknen glüht und wägt man.[1])

Bestimmung von Aluminium und Eisen. — Die ursprüngliche Lösung des Aluminiums in auf ein Zehntel verdünnter Salzsäure wurde mit Wasser auf 500 cc verdünnt. Man nimmt 25 cc dieser Lösung, entsprechend 0,15 g Aluminium, neutralisiert in der Kälte mit Ammoniak und fällt die beiden Oxyde mit frischbereitetem Schwefelammonium. Nachdem man eine Stunde lang digeriert hat, filtriert man, wäscht, trocknet, glüht und wägt.

[1]) Um sich zu vergewissern, dass diese Kieselsäure keine Thonerde oder kein Eisenoxyd enthält, bringt man reine Flusssäure in den Platintiegel, der zum letzten Glühen gedient hatte. Beim Verdampfen zur Trockene auf dem Sandbade darf kein wie immer gearteter Rückstand bleiben.

Wir verwendeten zu dieser Fällung kein Ammoniak, weil zu ihrer Vollständigkeit die Lösung nicht zu verdünnt sein darf und eine ziemlich grosse Menge Ammonsalze, aber sehr wenig freies Ammoniak enthalten soll. Man kann freilich das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagen; damit muss man aber dann aufhören, wenn die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch ist; überschreitet man diesen Punkt, dann wirkt die Thonerde langsam auf das Ammonsalz ein, und die Flüssigkeit nimmt saure Reaktion an. In Folge dieser kleinen Schwierigkeiten zogen wir die Fällung mit Schwefelammonium vor.

Gefällte Thonerde lässt sich bekanntlich sehr schwer auswaschen. Das Auswaschen muss notwendigerweise durch Dekantation in einem Becherglase aus böhmischem Glase mit kochendem Wasser geschehen, und ist beendet, wenn die überstehende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält. Man filtriert nun, trocknet, glüht und wägt und erhält so das Gewicht der Thonerde und des im Aluminium enthaltenen Eisenoxydes. Das zuerst als Hydrosulfid gefällte Eisen oxydiert sich rasch beim Waschen und Glühen.

Es ist auch wichtig, diese Thonerde vor dem Glühen sorgfältig zu trocknen. Ausserdem muss das Glühen langsam vorgenommen werden, da getrocknete Thonerde bei starkem Erhitzen oft zerknistert. Das Glühen muss endlich auch lange genug fortgesetzt werden, da die Thonerde das Wasser, welches sie einschliesst nur bei hoher Temperatur abgibt.

Bestimmung von Eisen. — Zur Bestimmung des Eisens verwendet man 250 cc der ursprünglichen Lösung nach Entfernung der Kieselsäure, die zunächst auf ungefähr 100 cc eingedampft werden. Man setzt vollständig kieselsäurefreie Kalilauge[1]) hinzu, wodurch Eisen und Thonerde gefällt wird, welch letztere sich im Überschuss von Kalilange wieder löst. Man erhält das Gemisch zehn Minuten lang nahe dem Siedepunkte, wäscht dann 5 bis 6 mal mit kochendem Wasser durch Dekantieren, und filtriert. Den

[1]) Es ist von Wichtigkeit, sich zu überzeugen, ob das Aetzkali keine Kieselsäure enthält.

Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure und fällt neuerdings mit überschüssiger Kalilauge. Nach dem Waschen und Filtrieren löst man wieder in Salzsäure und fällt hierauf das Eisen mit Ammoniak.

Nach dem Filtrieren und Waschen glüht und wägt man und erhält so das Gewicht des Eisenoxyds. Zieht man dieses von dem bei der vorangehenden Operation erhaltenen Gewicht beider Oxyde ab, so erhält man das Gewicht der Thonerde.

Bestimmung des Natriums. — Die angewandte Methode beruht darauf, dass Aluminiumnitrat durch Erhitzen, bei einer niedrigeren Temperatur als Natriumnitrat, unter Bildung von Thonerde zerstört wird.

Man verwendet 5 *g* Aluminium (welches Kupfer enthalten kann oder nicht) als Feile oder Blech und behandelt in einem konischen Glase mit Salpetersäure [1]), welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bei gelinder Wärme. In der Kälte tritt keine Reaktion ein; man darf aber die Temperatur nur vorsichtig steigern, denn die entwickelte Wärme kann eine sehr heftige Gasentwicklung verursachen.

Die Lösung wird in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingeengt und hierauf im Sandbad oder über freier Flamme zur Trockene verdampft; der Rückstand wird mit einem Achatpistill gepulvert.

Hierauf erhitzt man zu einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Natriumnitrat, bis jede Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen aufgehört hat. Man nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf, dekantiert die Flüssigkeit und wäscht die Thonerde drei oder vier mal [2]).

Hierauf werden die Schale und das Pistill gewaschen, und alle Waschwässer mit ein paar Tropfen Salpetersäure zur Trockene

[1]) Hiebei empfiehlt es sich, einen kleinen Trichter über die Mündung des Spitzglases zu stülpen, um die Flüssigkeitsteilchen zurückzuhalten, die durch Gas- und Dampfentwicklung mitgerissen werden.

[2]) Die erste Lösung scheidet oft nach dem Filtrien und Auskühlen eine wechselnde Menge gallertartiger Thonerde an.

verdampft. Man nimmt dreimal mit kochendem Wasser auf, um jedesmal eine neue Menge Thonerde zu entfernen, die unter das Alkalinitrat gemischt ist. Endlich behandelt man mit kochendem Wasser, dampft in einer Porzellanschale ein, filtriert, versetzt die Flüssigkeit mit reiner Salzsäure in geringem Überschuss und verdampft zur Trockene. Nach neuem Zusatz von Salzsäure verdampft man und verjagt jeden Säureüberschuss durch Erhitzen auf 300°; das zurückbleibende Chlornatrium wird als Chlorsilber bestimmt. Aus dem Gewicht desselben erhält man die Menge Chlor und kann daraus die entsprechende Menge Natrium berechnen [1]).

Bestimmung des Kohlenstoffs. — Zwei Gramm Metall als Späne oder Feile werden im Mörser mit 10 bis 15 g Quecksilberchlorid und einer kleinen Menge Wasser verrieben. Das Gemenge wird in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, hierauf in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einem Strom von reinem Wasserstoff erhitzt. Das Schiffchen wird nun in einem Rohr aus böhmischem Glase in einem Strom von ganz kohlensäurefreiem Sauerstoff zur Rotglut erhitzt. Der Gasstrom geht durch einen Liebig'schen Kaliapparat und zwei kleine mit geschmolzenem Kali gefüllte U Rohre. Die Gewichtszunahme der verschiedenen Rohre giebt die Menge des im Aluminium enthaltenen Kohlenstoffs als Kohlensäure.

2. Analyse der Legierungen von Kupfer und Aluminium. — *Bestimmung des Kupfers.* — Enthält die Legierung bis zu 6 % Kupfer, so löst man 0,5 g Metall in chlorfreier Salpetersäure, verdünnt die Lösung auf 50 cc und führt die Bestimmung auf elektrolytischem Wege nach Lecoq de Boisbaudran in der von Riche angegebenen Weise aus. Die Stromstärke beträgt 0,1 Ampère; die Operation dauert bei 60° sechs Stunden, in der

[1]) Während der ganzen Analyse muss man sich vor dem Glasstaub schützen, der sich in der Laboratoriumatmosphäre findet.

Kälte 24 Stunden. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Kupfer gewaschen, getrocknet und als Metall gewogen.

Bestimmung von Silicium, Aluminium und Eisen. — Nach der Entfernung des Kupfers als Sulfid durch Fällung mit Schwefelwasserstoff werden Thonerde, Eisen und Silicium, wie früher beschrieben, bestimmt.

Schlussfolgerungen. — Als Beispiel wollen wir die Analyse eines Aluminiummusters aus Pittsburg anführen.

Aluminium	98,82
Eisen	0,27
Silicium	0,15
Kupfer	0,35
Natrium	0,10
Kohlenstoff	0,41
Stickstoff	Spuren
Titan	Spuren
Schwefel	nicht
	100,10

Die Aluminium-Industrie hat hinsichtlich der Reinheit des Produktes in den letzten Jahren grosse Fortschritte gemacht. Die vorangehende Analyse ist ein gutes Beispiel, denn sie zeigt nur 0,27 pCt. Eisen und 0,15 pCt. Silicium Vor drei Jahren erhielten wir bei der Analyse einer Feldflasche, die in Karlsruhe aus Neuhausener Aluminium hergestellt worden war, folgende Zahlen:

Aluminium	96,12
Eisen	1,08
Silicium	1,94
Kohlenstoff	0,30
	99,44

Der Vergleich dieser beiden Analysen ergibt, dass die Industrie wirklich im Stande ist, ein viel reineres Metall zu liefern. Wenn das elektrolytisch gewonnene Aluminium frei von Natrium und Kohlenstoff hergestellt werden könnte, würde seine Konservierung unserer Ansicht nach viel leichter sein.

Zum Schlusse müssen wir bemerken, dass die Analysenresultate allein zur Beurteilung des Wertes des Metalles nicht genügen; man muss auch die mechanischen Eigenschaften, wie Dehnbarkeit, Elastizitätsgrenze und Bruchfestigkeit berücksichtigen.

VIERTES KAPITEL.

Kohlenstoff-, Silicium- und Borverbindungen.

Metallcarbide.

Die Erforschung der Metallcarbide war bisher wenig vorgeschritten. Man wusste seit langem, dass gewisse Metalle in geschmolzenem Zustand verschiedenene Mengen Kohlenstoff lösen können, aber vor meinen Untersuchungen umschloss die Gruppe der Carbide meist nur Verbindungen, die durch Lösung von Kohlenstoff in einem grossen Überschuss von Metall entstanden waren.

Die direkte Darstellung der krystallisierten Carbide ist in unseren Laboratoriumsöfen nicht möglich, da die in diesen Apparaten erreichbare Hitze ganz unzureichend ist.

Der elektrisehe Ofen, der es gestattet, leicht Temperaturen von 3500° und darüber zu erzeugen, versetzte uns in die Lage, dieses Gebiet unter besseren Bedingungen zu bearbeiten.

Die bei diesen Versuchen erzielten Resultate sind eben so merkwürdig, hinsichtlich ihrer Verwertung in der Industrie, als auch hinsichtlich der Einteilung der verschiedenen einfachen Körper. In der That besitzen die Carbide, die bisher als wenig bestimmte Verbindungen angesehen wurden, neue, so charakteristische Eigenschaften, dass sie eine wichtige Stütze zur Einteilung der Elemente in natürliche Gruppen bilden werden, und die Chemiker von heute ab nötigen werden, damit zu rechnen.

Die Eigenschaft, Wasser in der Kälte unter Bildung von ganz reinem Acetylen zu zersetzen, ist den Carbiden der verwandten Metalle Calcium, Baryum und Strontium eigentümlich. Die Carbide von Aluminium und Beryllium werden unter gleichen Verhältnissen reines Methan liefern, alles neue bestimmte und wichtige Reaktionen.

Schon bei Beginn unserer Versuche mit dem elektrischen Ofen hatten wir beobachtet, dass bei Berührung der Elektroden mit dem geschmolzenen Kalk eine dunkel gefärbte Verbindung von krystallinischem Bruche, bestehend aus Kohlenstoff und Calcium gebildet werde. Der neue Körper entwickelte bei Berührung mit Wasser lebhaft ein Gas von eigentümlichem Geruche, welches an den des Acetylens erinnerte.

Nach unseren ersten Veröffentlichungen über die Darstellung künstlicher Diamanten und einiger feuerbeständiger Metalle nahmen wir diese Untersuchungen wieder auf, und die erhaltenen Resultate wurden zuerst in den „Comptes rendus de l'Académie des Sciences" niedergelegt. Wir fassen dieselben in diesem Kapitel zusammen.

Bisher haben wir nur einfache Carbide dargestellt; es ist aber wahrscheinlich, dass auch Doppelcarbide existieren, deren Erforschung neue Untersuchungen verdienen würde.

A. — Lithiumcarbid.

Darstellung. — Zur Darstellung von Lithiumcarbid erhitzt man in unserem elektrischen Ofen ein Gemenge von Kohle und Lithiumcarbonat in folgendem Verhältnis:

$$Li_2 CO_3 + 4C = Li_2 C_2 + 3 CO.$$

Die Operation wird in einem an einem Ende geschlossenen Kohlerohre ausgeführt.

Bei Beginn des Versuches entwickeln sich nur sehr wenig Metalldämpfe; dann wird die Reaktion stürmisch, um hierauf fast ganz aufzuhören.

Unterbricht man den Versuch in dem Moment, wo die reichliche Entwicklung von Metalldämpfen beginnt, so findet man auf dem Boden des Rohres eine weisse Masse von krystallinischem Bruche, welche aus Lithiumcarbid besteht.

Setzt man dagegen die Operation bis zum gänzlichen Aufhören jeder Reaktion fort, so findet man in dem oberen Teil des Rohres geschmolzene Tröpfchen von Carbid und in dem stark erhitzten Teil nur mehr Graphit. Das Lithiumcarbid ist flüchtig oder wird bei höherer Temperatur in seine Elemente zerlegt. Hinsichtlich der Ausbeute an Carbid ist also die Dauer des Versuches von grosser Bedeutung.

Mit einem Strom von 350 Ampères und 50 Volts muss man 10 bis 12 Minuten erhitzen, mit einem Strom von 950 Ampères und 50 Volts dagegen treten die Metalldämpfe bereits nach der vierten Minute reichlich auf, und man muss die Operation sofort abbrechen, um in dem heissesten Teil des Rohres geschmolzenes Carbid zu erhalten.

Man kann auch Lithiumcarbid vermengt mit einer kleinen Menge Kohle gewinnen, wenn man Lithium in einem Strom Acetylen mit einem guten Cokes-Feuer erhitzt.

Eigenschaften. — Das Lithiumcarbid besteht aus einer krystallinischen, ebenso durchsichtigen Masse, wie Fluor- oder Chloralkali; unter dem Mikroskope findet man glänzende Krystalle, die sich an feuchter Luft sehr rasch verändern. Seine Dichte beträgt 1,65 bei 18°, es zerbricht ziemlich leicht und ritzt Glas nicht.

Es ist ein sehr energisches Reduktionsmittel und enthält auch am meisten Kohlenstoff von allen durch uns dargestellten krystallisierten Carbiden, nämlich 69%.

In Fluor und Chlor fängt es in der Kälte Feuer und verbrennt mit lebhaftem Glanz unter Bildung von Lithiumfluorid oder -Chlorid. Zur Erreichung einer Feuererscheinung in Brom- oder Joddampf genügt es, gelinde zu erhitzen.

Unterhalb der Dunkelrotglut fängt es Feuer und verbrennt lebhaft in Sauerstoff, Schwefel- und Selendampf.

In Phosphordampf verbrennt es energisch unter Bildung einer mit kaltem Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzlichen Phosphorverbindung. Arsen reagiert bei Rotglut.

Von Kaliumchlorat und -nitrat wird es bei der Schmelztemperatur dieser Verbindungen unter schöner Feuererscheinung oxydiert.

Geschmolzenes Kali reagiert unter grosser Wärmeentwickelung. Concentrierte Säuren wirken sehr langsam ein.

Lithiumcarbid zersetzt Wasser in der Kälte unter Entwicklung von reinem Acetylen. Diese Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur rasch vor sich und erlangt bei 100° stürmische Heftigkeit. Sie ist in jeder Hinsicht derjenigen der krystallisierten Carbide der alkalischen Erden zu vergleichen.

Ein Kilogramm Lithiumcarbid liefert bei der Zersetzung mit Wasser 587 Liter Acetylen.

Analyse. — Die Analyse des Lithiumcarbids geschah durch Zersetzung einer gewogenen Menge mit Wasser in einem graduierten Rohre in der Quecksilberwanne. Man misst das aufgefangene Volum Acetylen unter Berücksichtigung der Löslichkeit dieses Gases im Wasser, welches zur Reaktion gedient hatte. Durch einfache Titration dieses letzteren erhält man die Menge Lithiumoxyd und daraus die entsprechende Menge Lithium.

Wir erhielten folgende Ziffern:

	1.	2.	3.	Theoretisch für Li_2C_2
Kohlenstoff . . .	62,85	62,92	62,97	63,15
Lithium	36,31	36,29	36,40	36,84

Carbide der alkalischen Erden.

GESCHICHTLICHES. — Im Jahre 1862 beschrieb Berthelot[1]) in einer klassischen Arbeit die Eigenschaften des Acetylens,

[1]) BERTHELOT. Recherches sur l'acétylène. *Annales de chimie et de physique.* 3e serie. t. LXVII. p. 52. 1863.

welches aus Acetylenkupfer durch Salzsäure entwickelt worden war.

Gegen Ende desselben Jahres gab Woehler[1]) an, dass durch Einwirkung von Kohlenstoff auf eine Legierung von Zink und Calcium eine schwarze, pulverige, Kohle im Überschuss enthaltende Masse erhalten werde, welche mit kaltem Wasser ein Gemisch verschiedener Gase entweichen liess. Unter diesen wies Woehler Acetylen qualitativ nach. Die vollständige Analyse des Gasgemisches wurde nicht ausgeführt.

Wir wollen auch daran erinnern, dass Winkler[2]) bei anderer Gelegenheit die Reduzirbarkeit der Carbonate der alkalischen Erden durch Magnesium erkannte.

Maquenne[3]), der diese Reaktion im Jahre 1892 von neuem ausführlicher untersuchte, stellte ein pulverförmiges amorphes, unreines Baryumcarbid dar, welches mit Wasser Acetylen mit nur 3 bis 7% Wasserstoff entwickelte, und zwar ca. 50 Liter Gas per Kilogramm. Wie Maquenne mitteilt, war es ihm unmöglich, nach diesem Verfahren Calciumcarbid darzustellen.[4])

Im folgenden Jahre erhielt Travers in London (6. Februar 1893) durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Kohlepulver und Natrium im Perrot'schen Ofen eine graue Masse, welche ungefähr 16% mit Wasser zersetzliches Calciumcarbid enthielt[5]).

[1]) Woehler. Darstellung von Acetylen aus Calciumcarbid. *Annalen der Chemie und Pharmae* t. CXXIV. p. 220.

[2]) Winkler. Berichte XXIII. p. 120 und XXIV. p. 1966.

[3]) Maquenne. Sur une nouvelle préparation de l'acétylène. *Annales de chimie et de physique.* 6e série t. XXVIII. p. 257.

[4]) „Zum Schluss will ich bemerken, dass das Baryumcarbonat die einzige Verbindung der alkalischen Erden ist, die durch Magnesium in Carbid übergeführt werden kann; die anderen, und besonders Calciumcarbonat werden nur unvollständig angegriffen und geben dann bei Behandlung mit Wasser ein Gemenge von Wasserstoff und unreinem Acetylen." (Maquenne).

[5]) Morris W. Travers. A method for the preparation of acetylene. *Proceedings of the chemical Society.* 6. Februar 1893.

Er verwendete diese Bildung von Acetylen zur Darstellung von Acetylenquecksilber.[1])

Die Frage befand sich an diesem Punkte, als ich in einer Notiz in den „Comptes rendus de l'Académie des Sciences" vom 12. Dezember 1892, zuerst über die Bildung eines bei hoher Temperatur schmelzbaren Calciumcarbids im elektrischen Ofen berichtete. Ich schrieb damals hierüber: „Wenn die Temperatur 3000° er„reicht, schmilzt sogar das Material des Ofens, der ungelöschte „Kalk, und wird flüssig wie Wasser. Bei dieser Temperatur „reduziert die Kohle den Kalk mit Leichtigkeit, und Metall wird „reichlich frei; es verbindet sich mit der Kohle der Elektroden unter „Bildung eines bei Rotglut flüssigen Calciumcarbids, welches leicht „zu sammeln ist."

Daran anschliessend überreichte ich der Académie des Sciences eine neue Mitteilung über Calciumcarbid am 5. März 1894 und eine andere Mitteilung über die Carbide von Baryum und Strontium am 19. März 1894. Ich wies darin nach, dass bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens nur eine einzige Verbindung von Kohlenstoff und Calcium bestehen könnte, und dass diese Verbindung krystallisiert war; ich stellte die Formel davon durch Analysen fest und beobachtete bei der Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers, dass er kaltes Wasser unter Entwicklung von ganz reinem Acetylen zersetzte, welcher Thatsache die Acetylen-Industrie ihren Ursprung verdankt.

Bei dieser Gelegenheit glaube ich die technischen Untersuchungen von Wilson, einem amerikanischen Ingenieur, mit einem Wort erwähnen zu müssen.

Am Schluss des amerikanischen Patentes No. 492377 über Darstellung von Aluminiumbronze, welches am 12. Februar 1893 veröffentlicht wurde, erwähnt Thomas Wilson kurz ein unbestimmtes Calciumcarbid, sowie eine grosse Zahl anderer Elemente oder Verbindungen.

[1]) R. T. Plimpton und W. Travers. Metallic derivatives of acetylene; mercuric acetylide. *Journal of the chemical Society*, 1894 vol. 65, p. 264.

Diese Angabe hat aber gar keinen wissenschaftlichen Wert, da Wilson keine Analyse des erhaltenen Produktes anführt und nicht einmal angiebt, dass dasselbe kaltes Wasser unter Gasentwicklung zersetzt. Übrigens ist die Veröffentlichung des Wilsonschen Patentes späteren Datums als unsere erste Mitteilung über den elektrischen Ofen, in welcher wir die Bildung dieses geschmolzenen Calciumcarbids[1]) längs der Elektroden zur Kenntnis bringen.

Wilson, der mit grösster Sorgfalt, *„jedes schmelzflüssige Bad“* vermied, suchte wahrscheinlich nach dem metallischen Calcium; wenn er auch nicht das Glück hatte, das krystallisierte Calciumcarbid zu entdecken, so verdankt ihm doch zumeist diese neue Verbindung ihre Verbreitung in Nordamerika.

B. — Darstellung des Calciumcarbids. — Man stellt ein inniges Gemenge von 120 g Marmorkalk und 70 g Zuckerkohle her, bringt einen Teil davon in den Tiegel des elektrischen Ofens und erhitzt 15 Minuten lang mit einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts. Man erhält dann ein Carbid oder Acetylenmetall von der Formel CaC_2 nach der Gleichung

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Man arbeitet absichtlich mit einem mässigen Kalküberschuss, da der Tiegel die notwendige Kohlenmenge für ein bestimmtes Carbid liefert. Die Ausbeute beträgt ca. 120 bis 150 g.

Der Kalk kann in dem Gemenge durch kohlensauren Kalk ersetzt werden; dies ist aber wenig vorteilhaft wegen des grossen Volumens der verwendeten Substanzen.

In diesem Fall giebt die folgende Gleichung das Verhältnis des kohlensauren Calciums zur Kohle:

$$CaCO_3 + 4\ C = CaC_2 + 3CO$$

Das bei beiden Verfahren erhaltene Produkt zeigt dasselbe

[1]) Moissan. *Comptes rendus de l'Académie de sciences de Paris.* 12. Dezember 1892.

Aussehen. Es ist eine schwarze, homogene Masse, die geschmolzen war und genau die Gestalt des Tiegels angenommen hat.

Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass das Gemenge von Kalk und Kohle ziemlich innig sei. Man muss auch vermeiden, einen Überschuss von pulverförmiger Kohle zu verwenden, da sonst der flüssige Kalk nicht gut auf den Kohlenstoff einwirken kann, und nur sehr wenig Carbid gebildet wird. Wenn man kein flüssiges Bad erhält, ist der Versuch wertlos, und das gewonnene Pulver gibt mit Wasser nur eine sehr schwache oder auch gar keine Gasentwicklung.

Unter Benützung stärkerer Ströme von 1000 Ampères und 60 Volts haben wir diesen Versuch mit einem Kilogramm des Gemenges von Kalk und Kohle wiederholt.

Wendet man Kalk im Überschuss an, so entsteht grösstenteils metallisches Calcium, wie folgendes Experiment beweist: In die Höhlung eines elektrischen Ofens aus Aetzkalk brachte man ein Gemenge aus Kalk und Kohle in den Verhältnissen folgender Gleichung:

$$CaO + C = Ca + CO$$

Der Ofen besass in der Mitte einer Seitenfläche eine kreisrunde Öffnung von 2^{cm} Durchmesser, in welche ein Eisenrohr eingepasst war, welches aussen von einer Bleischlange mit fliessendem kalten Wasser umgeben war.

Nachdem der Ofen mit 350 Ampères und 50 Volts 7 bis 8 Minuten erhitzt worden war, trat reichliche Dampfentwicklung ein, und weisse lebhaft glänzende Flammen schlugen aus dem Ofen längs der Elektroden heraus. Die Dämpfe, die das gekühlte Eisenrohr passierten, hinterliessen einen grauen Niederschlag, der bei Berührung mit Wasser eine grosse Menge Wasserstoff und Spuren von Acetylen lieferte. Das Wasser wurde milchig getrübt und enthielt Calciumhydroxyd.

Wie bereits früher bemerkt, war es uns nicht möglich, dieses sehr fein verteilte Calcium zu vereinigen und zu giessen.

Zu unseren ersten Versuchen verwendeten wir ganz reinen Marmorkalk. Enthält der Kalk Sulfate, Phosphate oder Kiesel-

säure, so werden die Resultate ein wenig verschieden sein. Eine gewisse Menge dieser Verunreinigungen kann man in dem Acetylen wieder vorfinden. Schwefel scheint sogar in Form schwefelhaltiger organischer Verbindungen darin vorzukommen.

Um uns Kenntnis von dem Einfluss dieser Verbindungen zu verschaffen, erhitzten wir mittelst des elektrischen Bogens ein Gemenge von Zuckerkohle und Calciumsulfat in dem Verhältnis $CaSO_4 + 4C$. Das Gemenge wurde im Perrot'schen Ofen vorher vollständig getrocknet und dann in den elektrischen Ofen in einem einseitig geschlossenen Kohlerohr gebracht. Dauer des Versuches 5 Minuten bei 900 Ampères und 60 Volts.

Das sich am Boden des Rohres vorfindende Produkt ist gut geschmolzen, besitzt krystallinischen Bruch, zersetzt sich aber nur langsam mit Wasser und gibt nur eine sehr schwache Ausbeute. Das analysierte Gas enthält 99,2 % Acetylen.

Behandelt man das Gemenge mit verdünnter Salzsäure, so tritt lebhafte Gasentwicklung ein; nach Absorption in Kalilauge und Einwirkung von ammoniakalischem Kupferchlorür erhielten wir folgende Ziffern:

	1.	2.
Schwefelwasserstoff	56,20	57,00
Acetylen	43,30	42,60

Als wir denselben Versuch mit Baryumsulfat und Kohle in demselben Verhältnis wiederholten, erhielten wir eine gut geschmolzene krystallinische Masse, die mit Wasser nur sehr wenig Acetylen entwickelte. Mit verdünnter Salzsäure dagegen trat sehr lebhafte Einwirkung und Entwicklung eines Gasgemisches von folgender Zusammensetzung ein:

	1.	2.
Schwefelwasserstoff	88,20	86,90
Acetylen	11,40	12,80

Vermischt man endlich Baryumphosphat mit einer zur vollständigen Reduktion genügenden Menge Zuckerkohle und erhitzt

3 Minuten lang in einem Kohlerohre mit einem Strom von 950 Ampères und 70 Volts, so erhält man ebenso eine gut geschmolzene krystallinische, dunkelbraun gefärbte Masse.

Die Substanz war durch kaltes Wasser zersetzlich unter reichlicher Entwicklung eines Gases von knoblauchartigem Geruche. Zur Abscheidung des darin enthaltenen Phosphorwasserstoffes behandelte man mit einer Kupfersulfatlösung. In dem zurückbleibenden Gase wurde das Acetylen mit ammoniakalischem Kupferchlorür bestimmt. Wir erhielten folgende Zahlen:

	1.	2.
Acetylen	89,00	88,50
Phosphorwasserstoff (PH_3) . . .	10,90	11,30

Derselbe Versuch wurde mit den drei Sulfaten und Phosphaten der alkalischen Erden wiederholt; die Resultate waren ähnlich, wenn auch das Volum des bei Berührung mit Wasser entwickelten Gases verschieden war. Erhitzt man aber diese Gemenge im elektrischen Ofen entweder längere Zeit, oder mit einem stärkeren Bogen, so kann man allen Schwefel oder Phosphor verflüchtigen und nur das Carbid erhalten, die einzige Verbindung, die bei sehr hoher Temperatur beständig ist.[1])

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man bei der technischen Darstelluug von Calciumcarbid vor allem Kalk vermeiden muss, der Phosphate enthält. Diese letzteren werden leicht durch Kohle reduziert und liefern eine durch Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzliche Phosphorverbindung.

Noch eine letzte Bemerkung hierzu! Aus Kalk, der mit Magnesia vermischt ist, kann man nur mit Mühe Calciumcarbid erhalten. Dies erscheint sehr klar, da Magnesia in unserem elektrischen Ofen kein Magnesiumcarbid liefert und als tote Masse das Schmelzen der Substanz behindert.

[1]) Wir haben sogar einige Versuche mit arsensaurem Calcium und Baryum angestellt und bei einer höheren Temperatur zuerst ein Gemenge von Carbid und Arsenmetall und schliesslich nur Carbid ohne Arsen erhalten.

Physikalische Eigenschaften. — Calciumcarbid lässt sich ziemlich leicht spalten und zeigt deutlich krystallinischen Bruch. Die Krystalle, die sich loslösen lassen, haben goldglänzendes Aussehen, sind undurchsichtig und glänzend. Die dünnen Blättchen erscheinen unter dem Mikroskop durchsichtig und dunkelrot gefärbt. Sie gehören nicht zum kubischen System. Ihre Dichte, in Benzol bei 18⁰ bestimmt, beträgt 2,22. Das Carbid ist in allen Lösungsmitteln, in Schwefelkohlenstoff, Petroleum und Benzol unlöslich.

Chemische Eigenschaften. — Wasserstoff wirkt auf Calciumcarbid weder in der Wärme noch in der Kälte ein.

Bei gewöhnlicher Temperatur fängt das Carbid in Fluor Feuer unter Bildung von Fluorcalcium und Fluorkohlenstoff.

Trockenes Chlor ist in der Kälte ohne Wirkung. Bei 245^0 beginnt das Carbid in Chlor zu glühen; es entsteht Chlorcalcium, und Kohle bleibt zurück; das Gewicht derselben aber ist geringer als das des Kohlenstoffs des Carbids.

Brom reagiert bei 350^0, Joddampf unter Feuererscheinung bei 305^0.

In Sauerstoff verbrennt Calciumcarbid bei Dunkelrotglut unter Bildung von Calciumcarbonat. In Schwefeldampf tritt bei 500^0 Feuererscheinung unter Entstehung von Calciumsulfid und Schwefelkohlenstoff ein.

Reiner trockener Stickstoff reagiert auch bei 1200^0 nicht. Phosphordampf führt Calciumcarbid bei Rotglut ohne Feuererscheinung in Phosphorcalcium über. Dagegen reagiert Arsendampf unter grosser Wärmeentwicklung und Bildung von Arsencalcium.

Silicium und Bor sind bei Weissglühhitze ohne Wirkung.

Geschmolzenes Calciumcarbid löst Kohlenstoff, den es dann als Graphit wieder ausscheidet.

Mit der Mehrzahl der Metalle reagiert Calciumcarbid nicht. Bei der Temperatur des weichwerdenden Glases wird es von Natrium und Magnesium nicht zersetzt. Bei Dunkelrotglut tritt mit Eisen keine Reaktion ein; bei hoher Temperatur aber entsteht eine kohlenstoffhältige Legierung von Eisen und Calcium. Zinn

scheint bei Rotglut noch nicht einzuwirken, während Antimon bei gleicher Temperatur eine krystallinische Legierung liefert, welche Calcium enthält.

Die merkwürdigste Reaktion des Calciumcarbids ist die mit Wasser. In eine mit Quecksilber gefüllte Eprouvette führt man ein Stück Carbid ein und fügt einige Kubikcentimeter Wasser hinzu; sofort tritt heftige Gasentwicklung ein, die erst aufhört, bis alles Carbid zersetzt ist; in der Flüssigkeit bleibt schliesslich Kalkhydrat suspendiert. Das Gas ist reines Acetylen, wird von ammoniakalischem Kupferchlorür vollständig absorbiert und lässt im obersten Teil des Rohres nur eine fast unmerkliche Menge Verunreinigung zurück. Diese Zersetzung mit Wasser geht unter Wärmeentwicklung, aber niemals mit Feuererscheinung vor sich, ist indes so lebhaft, wie die von Natrium mit Wasser.

Nach dem Gewicht des in Reaktion tretenden Carbids und dem Gasvolum hat folgende Gleichung Giltigkeit:

$$CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO.$$

Diese Zersetzung wird immer auftreten, sobald sich das Carbid in Berührung mit einer Flüssigkeit befinden wird, welche Wasser enthält

Dieses Calciumcarbid oder Acetylencalcium bietet also ein Mittel zur leichten Gewinnung von Acetylen, und das Verfahren ist den bereits von Berthelot in seiner schönen Arbeit über diese Verbindung beschriebenen anzureihen.

Das erhaltene Gas ist wirklich reines Acetylen, denn bei der eudiometrischen Analyse erhielten wir folgende Zahlen:

Analysiertes Gas	1,28
Sauerstoff	15,15
Gesamtmenge Gas	16,43
Nach dem Funken	14,50
Nach Einwirkung von Kali	11,98
Volumverminderung	1,93
CO_2 aus der Differenz	2,52

Wäre das Gas Acetylen C_2H_2, so würde die Theorie eine Volumverminderung von 1,95 und ein Volum Kohlensäure von 2,56 erfordern.

Eine zweite eudiometrische Analyse ergab dasselbe Resultat. Dies genügte zum Beweis der Reinheit des Gases; wir wollten indess auch die Dichte des gasförmigen Kohlenwasserstoffes bestimmen.

Bei zwei Versuchen erhielten wir die Zahlen 0,907 und 0,912. Berthelot hat als Dichte von Acetylen 0,92 angegeben, und die theoretische Dichte beträgt 0,90.

Lässt man Wasserdampf bei Dunkelrotglut auf Calciumcarbid einwirken, so vollzieht sich die Reaktion mit viel geringerer Heftigkeit. Das Carbid bedeckt sich alsbald mit einer Schicht Kohle und Carbonat, welche der Einwirkung des Wasserdampfes ein Ziel setzt, so dass die Gasentwicklung von Wasserstoff und Acetylen viel weniger rasch erfolgt.

Säuren wirken auf das Carbid ein, besonders in verdünntem Zustande. Mit rauchender Schwefelsäure tritt nur eine ziemlich langsame Entwicklung ein, und das Gas scheint zum grossen Teil absorbiert zu werden. Gewöhnliche Säure bewirkt raschere Zersetzung unter Entstehung eines deutlichen Aldehydgeruches.

Rauchende Salpetersäure reagiert in der Kälte gar nicht; bei Siedehitze ist die Einwirkung kaum merklich. Sehr verdünnte Salpetersäure liefert Acetylen

Auch eine verdünnte Lösung von Jodwasserstoff liefert reines Acetylen, ebenso wässrige Salzsäure. Erhitzt man dagegen mit trockenem Chlorwasserstoffgas, so tritt bei lebhafter Rotglut eine deutliche Feuererscheinung ein, und es entweicht ein Gasgemisch, welches sehr reich an Wasserstoff ist.

Einige Oxydationsmittel wirken sehr energisch auf die Verbindung ein. Geschmolzene Chromsäure beginnt bei Berührung mit Calciumcarbid zu glühen und entwickelt Kohlensäure. Wässerige Chromsäurelösung entwickelt aus dem Carbid nur Acetylen. Von geschmolzenem Kaliumchlorat und -nitrat wird es nicht merklich angegriffen. Zur Einleitung der Zersetzung unter Feuererscheinung

und Bildung von Calciumcarbonat muss man zur Rotglut erhitzen. Bleisuperoxyd oxydiert unterhalb der Dunkelrotglut unter Feuererscheinung; das durch die Reduktion entstehende Blei enthält Calcium.

Verreibt man Calciumcarbid bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleifluorid, so wird es glühend.

Erhitzt man Calciumcarbid mit wasserfreiem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr bei 180⁰, so entsteht Acetylen und Calciumaethylat.

$$2\ C_2H_5.\ OH + CaC_2 = C_2H_2 + Ca\ (C_2H_5O)_2.$$

Das bei dieser Reaktion erhaltene Acetylen wird von ammoniakalischem Kupferchlorür vollständig absorbiert; es entsteht aber schwarzes Acetylenmetall, welches auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe hinzuweisen scheint.

Die heftige Einwirkung von Acetylen auf Chlor, die Berthelot[1]) beobachtet hatte, kann auf folgende Weise gezeigt werden:

In eine Flasche, welche kaltes, gut mit Chlor gesättigtes Wasser enthält, lässt man einige Stückchen Calciumcarbid fallen. Sofort entwickeln sich Blasen von Acetylen, welche bei Berührung mit dem Chlor verbrennen; gleichzeitig verspürt man deutlich den Geruch von Chlorkohlenstoff.

Diese Art der Zersetzung kann als Vorlesungsversuch dienen.

Analyse. — Nach der Zersetzung des Carbids mit Wasser liess sich die Bestimmung des Calciums leicht ausführen; bei No. 3 und 4 musste man berücksichtigen, dass nach der Einwirkung des Wassers eine kleine Menge unlöslicher Graphit zurückblieb. Kohlenstoff wurde aus der Differenz bestimmt nach dem Gewichtsverlust des Acetylengases in einem kleinen Apparat wie der, welcher zur Analyse von Carbonaten dient. Man konnte den Kohlenstoff auch leicht bestimmen, indem man in der Quecksilberwanne das von einer gewogenen Menge Carbid in einem graduierten Rohre mit ein wenig Wasser entwickelte Gas auffing. Bei diesem zweiten Verfahren erhielten wir folgende Zahlen:

[1]) Berthelot. Recherches sur l'acétylène. *Annales de chimie et physique*, 3e série, t. LXVII. p. 52.

1. 0,1895 g Carbid gaben 64 cc Gas mit 4 cc Wasser. Da die Flüssigkeit ihre Volum an Acetylen absorbiert, waren 68 cc Gas gebildet worden. Nach der Theorie müssten 0,1895 g Carbid CaC_2 bei 15° und 760mm 68 cc Acetylen liefern.

2. 0,285 g Carbid gaben mit 4 cc Wasser 96,5 cc Gas oder im Ganzen 96,5 + 4 = 100,5 cc. Theoretisch müsste man 102 cc erhalten.

Für Kohlenstoff und Calcium erhielten wir bei der Analyse folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	Theoretisch.
Calcium . .	62,7	62,1	61,7	62,0	62,5
Kohlenstoff .	37,3	37,8	—	—	37,5

Bei genügend hoher Temperatur bildet also metallisches Calcium oder seine Verbindungen leicht bei Berührung mit Kohlenstoff ein Carbid oder Acetylenmetall von der Formel CaC_2.

Diese Reaktion kann vielleicht in geologischer Hinsicht einiges Interesse bieten.

Es ist wahrscheinlich, dass in den ersten geologischen Perioden der Kohlenstoff des Pflanzen- und Tierreiches in Form von Carbiden vorhanden war. Die grosse Menge von Calcium an der Oberfläche der Erde, seine Verbreitung in allen neuen oder alten Formationen, die Leichtigkeit der Zersetzung seines Carbides durch Wasser können zur Ansicht führen, dass es bei der Fixierung des Kohlenstoffs in einer Metallverbindung eine Rolle gespielt hat.

Übrigens hat bereits Berthelot[1]) darauf hingewiesen, dass man aus der Wirkung von Wasserdampf auf die Acetylenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sehr einfach die Entstehung der Carbide und verschiedenen kohlehältigen Substanzen erklären könnte.

Wir wollen hinzufügen, dass die Wirkung der Luft auf Cal-

[1]) Berthelot. Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. *Annales de chimie et de physique* 4e ser., t. IX, p. 481.

ciumcarbid bei Rotglut, wobei Kohlensäure entsteht zur Erklärung des Überganges von Kohlenstoff eines festen Carbides in gasförmige Kohlensäure dienen könnte, welche dann vom Pflanzenreich assimiliert werden kann.

Die beiden anderen alkalischen Erdmetalle, Baryum und Strontium liefern leicht krystallisierte Carbide oder Acetylenverbindungen von ähnlichen Eigenschaften.

Wir wollen sie rasch beschreiben.

C. — Darstellung von Baryumcarbid. — Man füllt den Kohletiegel des elektrischen Ofens mit einem innigen Gemenge von 50 g wasserfreiem Baryt und 30 g Zuckerkohle und erhitzt 15 bis 20 Minuten mit ~~mit~~ einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts. Nach dem Erkalten erhält man eine schwarze geschmolze Masse in der Form des Tiegels, die sich leicht zerbrechen lässt und an der Bruchstelle grosse blättrige Krystalle zeigt.

Statt Oxyd kann man auch Baryumcarbonat verwenden, wenn man die Reindarstellung ersterer Verbindung vermeiden will. In diesem Fall vermischt man 150 g reines Baryumcarbonat sorgfältig mit 25 g Zuckerkohle und erhitzt, wie früher. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren etwas geringer, aber das erhaltene Produkt ist dasselbe, und entspricht der Formel BaC_2.

Wir haben bereits bei Gelegenheit des Calciumcarbids erwähnt, dass Maquenne durch Einwirkung von Magnesium auf Baryumcarbonat unreines Baryumcarbid dargestellt hatte, welches mit Wasser Acetylen lieferte, dass nur 3 bis 7% Wasserstoff enthielt.

D. — Darstellung von Strontiumcarbid. — Strontiumcarbid erhält man unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Leichtigkeit, wenn man im elektrischen Ofen ein Gemenge von 120 g Strontian und 30 g Zuckerkohle, oder 150 g Strontiumcarbonat und 50 g Zuckerkohle erhitzt.

Das Strontiumcarbid SrC_2 ist eine schwarze Masse mit goldglänzendem Bruche und zersetzt sich wie die anderen Carbide der alkalischen Erden an feuchter Luft.

Eigenschaften. — Baryumcarbid ist von den Carbiden der alkalischen Erden am leichtesten schmelzbar; seine Dichte ist 3,75, die des Strontiumcarbids beträgt 3,19.

Beide Carbide werden von Fluor unter Feuererscheinung und Bildung geschmolzener Fluoride angegriffen.

Bei Berührung mit Wasser tritt sofort Zersetzung ein unter Entstehung der Hydroxyde und von reinem Acetylen.

Concentrierte und verdünnte Säuren haben eine analoge Wirkung, wie wir sie beim Calciumcarbid beschrieben haben.

Die Einwirkung der Halogene ist ziemlich energisch. Mit gasförmigem Halogen geht die Reaktion bei genügend hoher Temperatur unter Feuererscheinung vor sich. Zur Vergleichung der verschiedenem Resultate wollen wir die im Momente des Eintretens der Feuererscheinung auf thermoelektrischem Wege und mit dem Thermometer ermittelten Temperaturen anführen:

	Temperatur des Eintretens der Feuererscheinung in		
	Trockenem Chlor	Bromdampf	Joddampf
CaC_2	245°	350°	305°
SrC_2	197°	174°	182°
BaC_2	140°	130°	122°

Diese Wirkung der Halogene ist ziemlich merkwürdig, da das Baryumcarbid, welches sich leicht mit Chlor, Brom und Jod verbindet, mit dem letzteren Element bei niedrigerer Temperatur reagiert, als mit Chlor und Brom. Bei Calciumcarbid ist das umgekehrte der Fall.

Auch die Einwirkung von Sauerstoff ist sehr energisch, aber erst bei viel höherer Temperatur. Man muss die Temperatur des weichwerdenden Glases erreichen, dann gelingt das Experiment

mit Baryumcarbid sehr schön. Unter lebhaftem Erglühen entsteht geschmolzener Baryt.

Von Schwefel wird Baryumcarbid unter Feuererscheinung zersetzt, bei einer etwas über seinem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur. Es entsteht Schwefelbaryum und Schwefelkohlenstoff. Bei Strontiumcarbid tritt bei 500° dieselbe Reaktion ein. Auch Selen reagiert mit lebhafter Feuererscheinung unter Bildung von Selenkohlenstoff und Selenbaryum oder -Strontium.

Stickstoff wirkt bei 1200° nicht ein[1]), Phosphordampf dagegen sehr lebhaft bei Dunkelrotglut unter glänzender Lichterscheinung und Bildung der entsprechenden Phosphorverbindung.

Arsen wirkt weniger lebhaft und bei höherer Temperatur ein.

Silicium und Bor haben bei 1000° keine Wirkung.

Analysen. — Die Bestimmung von Kohlenstoff, Baryum und Strontium wurde nach den bereits beim Calciumcarbid angegebenen Verfahren ausgeführt. Wir erhielten folgende Resultate:

	1.	2.	Theoretisch.
Strontium	77,96	78,32	78,47
Kohlenstoff	21,55	21,41	21,52

	1.	2.	Theoretisch.
Baryum	85,30	85,10	85,00
Kohlenstoff	15,10	14,87	15,00

Die neuen Verbindungen entsprechen vollkommen den Formeln SrC_2 und BaC_2.

SCHLUSSFOLGERUNGEN. — Die alkalischen Erdmetalle, Calcium, Baryum und Strontium, vereinigen sich also mit Leichtigkeit bei der Temperatur des elektrischen Ofens mit Kohlenstoff und liefern

[1]) Behandelt man den Rückstand nach dem Entweichen des Acetylens mit kochendem Wasser, so erhält man gleichwohl wenige ammoniakalische Dämpfe.

krystallisierte Carbide. Diese Körper werden sofort von kaltem Wasser zersetzt unter Bildung von Hydroxyd und Entwicklung von reinem Acetylen.

Auch die Alkalimetalle scheinen Carbide zu liefern, die aber bei etwas weniger hoher Temperatur entstehen müssen. Als wir unter denselben Bedingungen wie oben arbeiteten, erhielten wir schwarze Gemenge mit überschüssiger Kohle, die mit Wasser eine kleine Menge Acetylen entwickelten, aber niemals konstante Zusammensetzung und keine Spur von Krystallisation zeigten.

Die neue Methode zur Darstellung von Carbiden der alkalischen Erden im elektrischen Ofen hat seit unseren ersten Publikationen bereits Eingang in die Praxis gefunden. Sie gestattet, Acetylen leicht zu gewinnen; die erste Anwendung dieses Kohlenstoffes zu Beleuchtungszwecken scheint gute Resultate zu geben. Die technische Darstellung von Calciumcarbid wurde in Frankreich besonders von Bullier und in den Vereinigten Staaten von Wilson bearbeitet.

Die mühelose Gewinnung der Carbide der alkalischen Erden im elektrischen Ofen könnte auch einige Veränderungen in der Fabrikation von Baryt und Strontian hervorrufen. Diese beiden Oxyde und ihre Salze könnten rasch erhalten werden, ausgehend von den durch Einwirkung von Kohle auf die natürlichen Carbonate gebildeten Carbiden. Die Carbide würden mit Wasser unter Bildung von Acetylen zersetzt werden, und so Strontium oder -Baryumhydroxyd liefern, welche in Chlorid, Chlorat oder Nitrat übergeführt werden können.

E. — Cercarbid.

Unsere Untersuchungen über die Carbide der alkalischen Erden führten uns dazu, die Verbindungen von Kohlenstoff mit den Metallen des Cerits zu erforschen. Wir müssen erwähnen, dass Otto Petterson in einer Arbeit, betitelt: *Beiträge zur*

Chemie der Elemente der seltenen Erden,[1] die Anwendung unseres elektrischen Ofens zur Darstellung der Carbide von Lanthan, Yttrium, Erbium und Holmium beschreibt. Petterson hat aber keine einzige Analyse der aus diesen Carbiden durch Wasser entstehenden Kohlenwasserstoffe gegeben, während unsere Untersuchungen besonders auf diesen Punkt gerichtet waren.

Darstellung von Cercarbid. — Reines weisses Cerdioxyd CeO_2[2]) wird innig mit Zuckerkohle in folgendem Verhältnis gemischt:

Zuckerkohle	48
Cerdioxyd	192

Dies entspricht der Gleichung

$$CeO_2 + 4C = CeC_2 + 2CO$$

Die Reduktion geschieht im elektrischen Ofen bei verhältnismässig niedriger Temperatur. Das Oxyd schmilzt zuerst, hieraut entsteht ein Aufbrausen infolge der Entwickelung von Kohlenoxyd. Man unterbricht die Operation, wenn die Masse in ruhigem Fliessen befindlich ist. Die Darstellung wird in einem einseitig geschlossenen Kohlerohr ausgeführt. Die vollständige Reduktion von 100 g Ceroxyd erfordert, bei einem Strom von 300 Ampères und 60 Volts 8 bis 10 Minuten, die von 600 g Substanz bei einem Strom von 900 Ampères und 50 Volts nur drei Minuten. Wir hatten Gelegenheit, mehr als 4 kg Cercarbid darzustellen.

[1]) Petterson. Supplement der Berichte der königlich-schwedischen Akademie der Wissenschaften. t. II. 2. No. 1, 1895.

[2]) Zur Darstellung des Dioxydes ging man von Cerit aus, der zuerst mit Schwefelsäure behandelt wurde. Die erhaltenen Sulfate wurden in Oxalate und diese in Nitrate übergeführt. Durch Anwendung der Methode von Debray oder besser durch Schmelzen dieser Nitrate in einem Bade von Kalium und Natriumnitrat, welches bei niedrigerer Temperatur schmelzbar ist, konnte man das Cer als Cerdioxyd, zusammen mit basischen Nitraten von Lanthan und Didym fällen. Nach Lösung der Nitrate in verdünnter Schwefelsäure hinterbleibt ein lichtgelbes Ceroxyd, welches zur völligen Reinigung noch drei oder vier mal derselben Behandlung unterworfen wird.

Eigenschaften. — Das Cercarbid bildet eine homogene Schmelze von krystallinischem Bruche. An der Luft zerfällt es leicht und bedeckt sich mit gemsbraun gefärbtem Pulver; zugleich entsteht ein charakteristischer lauchartiger Geruch, der an den des Allylens erinnert.

Bei der mikroskopischen Untersuchung in Benzin zeigt das fein gepulverte Carbid krystallisierte Teilchen, unter welchen man sehr deutliche hexagonale, durchsichtige, rötlichgelbe Fragmente vorfindet. Diese kleinen gefärbten Krystalle sind ganz durchsichtig, wenn sie keinen Graphit einschliessen.

Die Dichte des Cercarbids in Benzin bestimmt beträgt 5,23.

Fluor greift das Carbid in der Kälte nicht an; bei geringer Temperaturerhöhung aber entsteht lebhafte Feuererscheinung und ein flüchtiges, weises Fluorid.

Chlor wirkt bei 230° ein unter Bildung von Cerchlorid, welches den Graphit einhüllt, wenn das Carbid solchen enthält.

Brom und Jod reagieren unter Feuererscheinung, aber bei höherer Temperatur.

In Sauerstoff verbrennt Cercarbid mit lebhaftem Glanz bei Rotglühhitze unter Bildung eines krystallinischen Rückstandes von Oxyd nnd Entwicklung von Kohlensäure. Die Reaktion ist vollständig; mit ihrer Hülfe konnten wir Metall und Gesamtkohlenstoff bestimmen. Schwefeldampf liefert ebenfalls unter Feuererscheinung ein Cersulfid, welches mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Selen reagiert auch unterhalb der Dunkelrotglühhitze.

Stickstoff und Phosphor sind bei der Temperatur des weich werdenden Glases ohne Wirkung.

Kohlenstoff wird von geschmolzenem Cercarbid gelöst und krystallisiert als Graphit in der Masse aus.

Chlorwasserstoffgas greift Cercarbid bei 650° unter Feuererscheinung an. Es entsteht Chlorid vermischt mit einem voluminösen kohligen Rückstand, und Wasserstoff entweicht.

Jodwasserstoff gibt bei Dunkelrotglut ein Jodid unter denselben Verhältnissen. Schwefelwasserstoff liefert bei Rotglut ein

Gemenge von Graphit und Cersulfid. Ammoniak bildete bei 600° kein Nitrid.

Oxydationsmitttel wirken auf die Verbindung energisch ein. Kaliumchlorat greift sie, sobald es geschmolzen ist, unter Feuererscheinung an.

Mit Kaliumnitrat ist die Zersetzung weniger lebhaft.

Geschmolzenes Ätzkali und Kaliumcarbonat zersetzen das Cercarbid unter bedeutender Wärmeentwicklung, Bildung von Wasserstoff und eines gelblichweissen Oxydes.

Concentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; in der Wärme wird Schwefelsäure entwickelt. Rauchende Salpetersäure hat keine Wirkung, und die verdünnte Säure nur durch das darin enthaltene Wasser.

Die charakteristische Reaktion des Cercarbids ist die mit Wasser. Lässt man einige Tropfen Wasser auf ein Stück Carbid fallen, so steigt die Temperatur so hoch, dass die Flüssigkeit verdampft. Bei Anwendung eines Überschusses von Wasser wird die anfangs stürmische Reaktion alsbald ruhiger und hört erst nach 10 bis 12 Stunden ganz auf.

Durch Zersetzung des Cercarbids entsteht ein weisses Cerhydroxyd, welches an der Luft eine dunkelrote Färbung annimmt.

Die entwickelten Gase bestehen hauptsächlich aus Acetylen und Methan. Die Analyse ergab folgende Zahlen:[1])

	1.	2.	3.	4.	5.
Acetylen . . .	75,00	75,50	76,69	76,42	75,64
Aethylen . . .	3,52	4,23	—	—	—
Methan	21,48	20,27	—	—	—

Diese Ziffern wurden bei Carbiden erhalten, die ganz frei von Calcium waren, und bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Wasser behandelt wurden.

[1]) Zur Trennung dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe verwendeten wir die Methoden von Berthelot. Näheres hierüber werden wir beim Lanthancarbid mitteilen.

Die ziemlich konstante Zersetzung in Acetylen und Methan führte uns zu der Annahme, dass wir es mit zwei verwandten einfachen Körpern zu thun hätten, von denen der eine Acetylen, der andere Methan liefern würde, wie dies z. B. bei einem Gemenge von Aluminium- und Calciumcarbid der Fall wäre.

Von dieser Anschauung ausgehend versuchten wir das Cercarbid durch Behandlung mit Wasser, mit sehr verdünnten Mineralsäuren oder organischen Säuren unter verschiedenen Bedingungen zu fraktionieren, jedoch ohne Erfolg.

Auch durch Einwirkung der hohen Temperatur des elektrischen Ofens, um eine teilweise Destillation zu erreichen, wodurch wir mehr von dem einen dieser Carbide, dem ersten oder letzten Produkte, hätten erhalten können, erzielten wir keine besseren Resultate.[1])

Aus diesen verschiedenen Versuchen zogen wir folgende Schlüsse:

Zersetzt man Cercarbid mit Eiswasser, so ändert sich das Verhältnis der verschiedenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu einander sehr merklich, wie folgende Ziffern zeigen:

	1.	2.	3.
Acetylen	78,47	79,7	80,0
Aethylen	2,63	—	—
Methan	18,90	—	—

Zersetzt man Cercarbid nicht durch Wasser, sondern durch verdünnte Säuren, so ändert sich das Verhältnis des Acetylens ebenfalls. Ein Cercarbid, welches mit überschüssigem reinen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein Gasgemisch mit 71 % Acetylen liefert, gibt mit verdünnter Salzsäure nur 65,8 % und 83 % mit Salpetersäure.

Untersucht man ferner den Rückstand nach der Zersetzung

[1]) Man darf nicht ausser Acht lassen, dass bei lange dauernden Experimenten mit unserem elektrischen Ofen das Cer eine kleine Menge Calciumcarbid aufnehmen kann. Man muss sich daher immer überzeugen, ob das so behandelte Cercarbid kein Calcium enthält.

von Cercarbid mit Wasser, wenn man die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, so findet man 3 bis 4 % des gebundenen Kohlenstoffes in Form von Kohlenwasserstoffen. Man erhält so ein Gemenge von flüssigen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die Zersetzung des Cercarbids durch Wasser ist so mannigfaltig, wie die des Urancarbids, welche wir später beschreiben werden, sie vollzieht sich aber ohne Wasserstoffentwicklung. Die Mannigfaltigkeit wird durch sekundäre Reaktionen verursacht, die je nach der Umgebung und der Temperatur auftreten.

Analyse. — Das Cer wurde als Oxyd CeO_2 durch Glühen des Sulfates oder Nitrates oder durch direkte Verbrennung des Carbids in Sauerstoff bestimmt. Die Zahlen zeigen wenige Unterschiede bei den verschiedenen Methoden; sie sind immer etwas höher als die theoretischen Werte, was wahrscheinlich seinen Grund in dem von uns angenommenen Atomgewicht von 141 hat.

Nach verschiedenen Forschern, die sich mit Cer beschäftigten, und nach Schützenberger hätte das Oxyd CeO_2 nicht immer eine konstante Zusammensetzung.

Der Gesamtkohlenstoff wurde durch direkte Verbrennung in Sauerstoff und Wägen der gebildeten Kohlensäure bestimmt.

Die Proben, die Graphit enthielten, wurden mit Salpetersäure behandelt, und der Gehalt an Graphit zuletzt nach der Verbrennung in Sauerstoff bestimmt. Wir erhielten folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Theoretisch für CeC_2
Cer . .	86,46	85,99	85,37	85,74	86,12	85,93	85,45
Kohlenstoff	14,90	14,81	—	—	—	—	14,54

Schlussfolgerungen. — Cer liefert also im elektrischen Ofen mit Kohle ein krystallisiertes Carbid von der Formel CeC_2, analog dem Calciumcarbid. Dasselbe wird durch Wasser in der Kälte zersetzt unter Bildung eines Gasgemenges von Acetylen, Aethylen und Methan und von mehr oder weniger hochmolekularen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

F. Lanthancarbid.

Darstellung. — Lanthanoxyd wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens durch Kohle leicht reduziert. Indes ist hierzu eine höhere Temperatur notwendig als bei Ceroxyd.

Lanthanoxyd wird mit fein gepulverter Zuckerkohle in folgendem Verhältnis gemischt:

Lanthanoxyd . . .	100
Zuckerkohle . . .	80

Dieses Gemenge wird in ein einseitig geschlossenes Kohlerohr gefüllt und im elektrischen Ofen 12 Minuten lang mit einem Strom von 358 Ampères und 56 Volts erhitzt.

Eigenschaften. — Man erhält so eine gut geschmolzene homogene Gussmasse mit krystallinischem Bruch, weniger dunkel gefärbt als Cercarbid. Die Stücke erscheinen unter dem Mikroskop durchsichtig und gelb gefärbt und haben ein sehr deutliches krystallinisches Aussehen.

Die Dichte des krystallisierten Lanthancarbids wurde bei 20° zu 5,02 gefunden, ist also ein wenig höher als die von Petterson angegebene (4,71).

Fluor wirkt auf Lanthancarbid auch in Pulverform bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Erhitzt man gelinde, so tritt sehr lebhafte Feuererscheinung unter Bildung eines Fluorides ein.

Chlor greift die Verbindung bei 250° unter Feuererscheinung und Bildung von Lanthanchlorid an, Brom bei 255°, ebenso Jod unter Feuererscheinung. In Sauerstoff verbrennt Lanthancarbid schwieriger als Cercarbid. Bei Rotglut wird indes die Verbrennung vollständig; diese Reaktion gestattet die Trennung von Lanthan als Oxyd und des Gesamtkohlenstoffs als Kohlensäure.

Schwefel wirkt schwierig auf Lanthancarbid ein. Man kann es in Schwefeldampf bis zur Temperatur des weich werdenden Glases erhitzen, ohne dass Sulfid gebildet wird. Das Produkt entwickelt mit Wasser einen Kohlenwasserstoff und mit Salzsäure nur sehr wenig Schwefelwasserstoff.

Selendampf verursacht eine energische Reaktion; es entsteht ein durch verdünnte Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzbares Selenlanthan.

Stickstoff und Phosphor scheinen zwischen 700° und 800° nicht zu reagieren. Indes gibt Lanthancarbid, welches in Stickstoff erhitzt worden war, mit schmelzendem Kali etwas Ammoniak ab.

Kohlenstoff wird von geschmolzenem Lanthancarbid gelöst und beim Erkalten als sehr gut krystallisierter Graphit wieder ausgeschieden.

Verdünnte Säuren greifen Lanthancarbid leicht an, während rauchende Salpetersäure genau als Monohydrat keine Wirkung ausübt. Dagegen wird es von heisser concentrierter Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt.

Erhitzt man Lanthancarbid in einem Ammoniakstrom, so zersetzt es sich bei Rotglut unter mässiger Feuererscheinung und Bildung eines Nitrids, welches mit schmelzendem Kali Ammoniak entwickelt. Es existiert also ein Stickstofflanthan, dessen Untersuchung wir fortsetzen.

Chlorwasserstoffgas greift Lanthancarbid weit unterhalb Dunkelrotglühhitze an unter Bildung von Lanthanchlorid und Kohlenwasserstoff.

In Stickstoffoxyd oder Stickstoffdioxyd bis fast zur Rotglut erhitzt, verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung.

Oxydationsmittel, wie gepulvertes Permanganat, geschmolzenes Kaliumchlorat und -nitrat wirken unter grosser Wärmeentwicklung ein.

Ebenso zerstört es geschmolzenes Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung.

Wasser zersetzt Lanthancarbid rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Es entsteht Hydroxyd, und eine Gasentwicklung von Kohlenwasserstoffen, bestehend aus Acetylen, Aethylen und Methan.

Acetylen wurde durch ammoniakalisches Kupferchlorür, Aethylen durch Brom absorbiert und die Zusammensetzung des Methans durch die eudiometrische Analyse bestimmt. Um sich zu

überzeugen, dass das letztere Gas reines Methan war, wird es nach Berthelot[1]) mit absolutem, luftfreiem Alkohol behandelt. Nach Entfernung der Flüssigkeit wurden die Alkoholdämpfe durch Schwefelsäure absorbiert, und eine neue eudiometrische Analyse des Rückstandes gab dieselben Zahlen wie früher. Man hatte es also nicht mit einem Gemenge von Aethan und Wasserstoff, sondern wirklich mit Methan zu thun.

Wir erhielten folgende Ziffern:

	1.	2.	3.	4.
Acetylen	71,75	70,18	71,17	70,71
Aethylen	1,93	1,15	0,95	2,01
Methan	27,22	28,67	27,88	27,98

Diese gasförmigen Produkte enthalten fast den ganzen an Lanthan gebundenen Kohlenstoff.

Ein Versuch wurde mit einer gewogenen Menge Carbid, das 5 pCt. Graphit enthielt, ausgeführt. Das erhaltene Gas gab die Ziffern der Analyse No. 4, die einem Kohlenstoffgehalt von 11,66 pCt. entsprechen, während wir nach der Theorie 13,7 pCt. erhalten müssten. Diese geringe Differenz an Kohlenstoff erklärt sich aus der Anwesenheit einer kleinen Menge flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe, die mit Aether aus dem zur Zersetzung des Metallcarbids verwendeten Wasser extrahiert werden konnten.

Analyse. — Der Gesamtkohlenstoff wurde durch direkte Verbrennung im Sauerstoff bestimmt. Andererseits wurde eine gewogene Menge Carbid mit verdünnter Salpetersäure behandelt; der abgeschiedene Graphit wurde auf einem tarierten Filter gewogen und die salpetersaure Lösung ergab nach dem Eindampfen und Glühen die Zahl für Lanthan.

	1.	2.	Theoretisch für LaC_2
Lanthan	85,42	85,80	85,23
Kohlenstoff . . .	14,59	14,07	14,77

[1]) Berthelot. Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques. *Ann. de ch. et de phys.* 4. série, t. XX. p. 392, 1870.

Schlussfolgerungen. — Lanthanoxyd liefert mit Kohle gemischt und im elektrischen Ofen erhitzt, leicht ein durchsichtiges krystallisiertes Carbid von der Formel LaC_2. Dasselbe wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Bildung eines Gemenges von Acetylen und Methan mit Spuren von Aethylen. Das Mengenverhältnis von Methan ist ein wenig grösser als beim Cercarbid.

Bei ihrer Zersetzung mit Wasser liefert die Verbindung auch eine sehr kleine Menge flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe.

G. — Yttriumcarbid.

Die Untersuchung der Carbide von Yttrium und Thorium wurde gemeinschaftlich mit Herrn Etard ausgeführt.

Darstellung des Yttriumoxyds. — Eine Anzahl Minerale wie Gadolinit, Euxenit, Monazit enthalten die seltenen Erden der Yttriumgruppe. Die gewöhnliche Methode zur Behandlung dieser seltenen Erden besteht darin, das gepulverte Mineral mit Schwefelsäure zu zersetzen und die Oxyde mit Oxalsäure zu fällen.

Die Oxalate werden gewaschen, dann bei 400° geröstet und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die klare Lösung wird mit krystallisiertem Kaliumsulfat gesättigt. Bekanntlich sind die Doppelsulfate der Cergruppe (Lanthan, Didym) in Kaliumsulfatlösung unlöslich, während die Doppelsulfate der Yttriumgruppe wie Erbium, Holmium etc., in Lösung bleiben.

Wenn diese Sulfatlösung nicht mehr die charakteristischen Streifen von Neodym und Praseodym (früher Didym) zeigt, kann man sicher sein, dass Cer und Lanthan vollständig gefällt sind. Die Mutterlaugen werden wieder mit Oxalsäure versetzt, und man erhält so alle seltenen Erden der Yttriumgruppe mit Erbium, Holmium, Thulium etc., als Oxalate.

Nun handelt es sich darum, das Yttriumoxyd von den anderen Oxyden zu trennen, und hierzu schlagen wie folgende Methode vor: Das komplizierte Gemenge der Yttriumerden wird mit Schwefel-

säure neutralisiert, dann fällt man fraktioniert mit neutralem Kaliumchromat. Da wir Sorge trugen, nur eine kleine Menge Alkalichromat, ungefähr ein Zehntel der erforderlichen Qualität zuzufügen, so entsteht zuerst ein basisches Chromat der seltenen Erden, in welchem Erbium, Holmium, Thulium und andere Elemente vorwiegen. Da der Niederschlag basisch ist, wird die Lösuug reich an saurem Chromat und erhält eine schöne rote Farbe. Der Niederschlag krystallisiert alsbald. Man trennt ihn, wäscht gut aus und reduziert mit Säure und Alkohol, um zuerst das Oxalat und dann durch Glühen das Oxyd zu erhalten.

Die roten Mutterlaugen werden von neuem mit $^{1}/_{10}$ Kaliumchromat behandelt und zugleich mit einer zur Neutralisierung genügenden Menge Ammoniak versetzt, was man an der Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennt. Es entsteht ein neuer, zuerst flockiger aber bald krystallinisch werdender Niedersehlag. Setzt man diese Operation methodisch fort, so besteht der zehnte Niederschlag aus basischem Yttriumchromat. Die abgeschiedene seltene Erde liefert keine Absorptionsstreifen mehr und hat ein Atomgewicht von 89.

Wenn notwendig, kann man diese Fraktionierung wiederholen und mit Geduld erhält man leicht Hunderte von Grammen Yttriumoxyd, frei von Absorptionsstreifen des Neodyms, Praseodyms, Erbiums, Holmiums, Thuliums und Samariums.

Nach diesem Verfahren, welches rascher zum Ziel führt, als die bisher angegebenen, stellten wir das zu unseren Versuchen verwendete Yttriumoxyd dar.

Darstellung von Yttriumcarbid. — Fein gepulvertes Yttriumoxyd wird innig mit Zuckerkohle gemischt und hierauf mit einer kleinen Mengo Terebinthenessenz zu einer dicken Paste geformt. Das ganze wird stark gepresst und die Stücke im Perrot'schen Ofen geglüht.

Das Gemenge wird in einem einseitig geschlossenen Kohlezylinder im elektrischen Ofen erhitzt. Die Reduktion des Yttriumoxyds durch Kohle geht bei höherer Temperatur vor sich, als die des Ceroxyds. Mit 900 Ampères und 50 Volts muss man

5 bis 6 Minuten lang erhitzen. Während der Reduktion entwickeln sich Metalldämpfe, die an der Mündung des Rohres mit weisser purpurgesäumter Flamme verbrennen. Yttrium und Cer liefern Metalldämpfe ungefähr unter denselben Bedingungen, wie die alkalischen Erdmetalle.

Eigenschaften. — Das Yttriumcarbid YC_2 besteht aus gut geschmolzenen, zerreiblichen Gussstücken mit sehr deutlichem krystallinischem Bruch. Unter dem Mikroskop unterscheidet man deutlich gelbe, durchsichtige Krystalle, die mitunter mit Graphit vermengt sind.

Die Dichte des Yttriumcarbids in Benzin bei + 18° bestimmt beträgt 4,13; Petterson hatte 4,18 gefunden.

Wir wollen einige neue Eigenschaften des Yttriumcarbids beschreiben.

Fluor wirkt in der Kälte ein. In Chlor verbrennt es unterhalb Dunkelrotglut mit lebhafter Feuererscheinung. In Bromdampf ist die Reaktion dieselbe. Ebenso verbrennt Yttiumcarbid mit grösster Leichtigkeit in Joddampf unter Bildung eines stabilen Jodides.

In Sauerstoff, Schwefel- und Selendampf verbrennt es.

Concentrierte Säuren wirken nur wenig ein. In der Kälte verursacht Schwefelsäure gar keine Gasentwicklung, in der Wärme entweicht schweflige Säure.

Wasser zersetzt es in der Kälte unter Bildung eines weissen Hydroxydes und eines Gemenges von Kohlenwasserstoffen folgender Zusammensetzung:

	1.	2.
Acetylen	71,7	71,8
Methan	19,0	18,8
Aethylen	4,8	4,45
Wasserstoff	4,5	4,95

Das Mengenverhältnis der verschiedenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist also dem bei Cercarbid ziemlich ähnlich.

Acetylen überwiegt, Wasserstoff kommt in geringer Menge vor.

Analyse. — Die analytische Methode wurde bereits beim Cercarbid beschrieben; wir erhielten folgende Ziffern:

	1.	2.	Theoretisch für YC_2
Yttrium	78,5	78,72	78,76
Kohlenstoff	21,4	21,55	21,23

H. — Thoriumcarbid.

Darstellung von Thoriumoxyd. — Thoriumoxyd wird aus Thorit oder aus dessen gehaltvollster Varietät, dem Orangit gewonnen. Diese Minerale sind Thoriumsilicate, die Eisen, Kalk, die seltenen Erden der Cergruppe (Lanthan, Didym) und die der Yttriumgruppe (Erbium etc.) enthalten.

Das gepulverte Mineral wird mit kochender Salzsäure behandelt. Die Lösung der Chloride fällt man mit Oxalsäure; Thoriumoxyd und die seltenen Erden fallen in der sauren Lösung aus. Man wäscht sie zur Entfernung von Eisen, Calcium und Magnesium. Das Gemenge der Oxalate wird nun mit einer gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammon behandelt, welches die genügend bekannte Eigenschaft besitzt, Thoriumoxalat zu lösen, die seltenen Erden im engeren Sinn jedoch nicht. Behandelt man die filtrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure, so fällt das Thoriumoxalat aus. Man wiederholt Auflösung und Fällung, bis das Produkt ganz rein ist.

Dieses Thoriumoxyd in 20prozentiger Lösung zeigt im Spektroskop keinen Absorptionsstreifen auf eine Länge von 20cm Es ist vollständig weiss; sein Atomgewicht ist 232. Bringt man es auf einen glühenden Docht, so entsteht nur ein fahles Licht ohne Glanz und von Lila-Färbung. Man weiss heute, dass dies die empfindlichste Reaktion für reines Thoriumoxyd ist.

Darstellung des Carbids. — Zunächst wollen wir darauf hin-

weisen, dass Troost[1]) im elektrischen Ofen ein Roh-Thorium erhalten hat, dessen Zusammensetzung sich der Formel ThC_2 nähert, und welches die Eigenschaft hatte, sich an feuchter Luft unter Aufquellen zu verändern.

Zur Gewinnung des krystallisierten Carbids erhitzten wir im elektrischen Ofen ein Gemenge von 72 g Thoriumoxyd und 6 g Kohle, welches, wie wir es beim Yttrium beschrieben haben, zu kleinen Zylindern geformt war. Mit einem Strom von 900 Ampères und 50 Volts vollzieht sich die Reduktion in vier Minuten.

Eigenschaften. — Das reine Thoriumcarbid ThC_2 bildet eine homogene, gut geschmolzene Masse mit krystallinischem Bruche, welche sich leicht spalten lässt. Unter dem Mikroskop erscheint es aus kleinen gelben durchsichtigen Krystallen zusammengesetzt vermischt mit einigen Blättchen Graphit.

Die Dichte des Thoriumcarbids beträgt 8,96 bei 18°.

Die Wirkung der Halogene ist ähnlich der auf Yttriumcarbid.

Gelinde erhitzt, verbrennt Thoriumcarbid in Sauerstoff mit blendendem Glanz. Auch beim Erhitzen in Schwefeldampf tritt eine sehr schöne Feuererscheinung ein, und es entsteht ein dunkelgefärbtes Sulfid, welches von Salzsäure angegriffen wird. Dies unterscheidet diese Verbindung von dem von Chydenius entdeckten Sulfid.

In Selendampf wird unter schöner Lichterscheinung unterhalb Rotglut eine Selenverbindung gebildet, welche von verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt wird.

Clorwasserstoffgas greift Thoriumcarbid bei Dunkelrotglut unter Feuererscheinung und Bildung eines wenig flüchtigen Chlorids an.

Mit Schwefelwasserstoff tritt bei Rotglühhitze langsam und ohne Feuererscheinung Zersetzung ein.

In Ammoniak auf 500° erhitzt, entwickelt Thoriumcarbid Wasserstoff und der Rückstand giebt mit schmelzendem Kali ammoniakalische Dämpfe. Es ist also Stickstoffthorium gebildet

[1]) Troost. Sur la préparation du zirconium et du thorium. *Comptes rendus.* t. CXVI. p. 1227, 1893.

worden. Concentrierte Säuren wirken wenig ein, während verdünnte Säuren rasch Zersetzung bewirken.

Geschmolzenes Kali, Kaliumchlorat und -nitrat zersetzen das Carbid unter Feuererscheinung.

In kaltem Wasser zersetzt sich Thoriumcarbid mit Leichtigkeit unter Entwicklung eines Gasgemenges, welches uns bei der Analyse folgende Zahlen lieferte[1]):

	1.	2.
Acetylen	47,05	48,44
Methan	31,06	27,69
Aethylen	5,88	5,64
Wasserstoff.	16,01	18,23

Ausserdem beobachteten wir die Bildung einer kleinen Menge flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe.

Analyse. — Wir erhielten folgende Resultate:

	1.	2.	theoretisch für ThC_2
Thorium	89,70	89,53	90,62
Kohlenstoff	10,30	10,47	9,37

Yttrium liefert also wie Petterson angegeben hat ein Carbid C_2Y, welches in durchsichtigen Krystallen erhalten werden kann, und durch kaltes Wasser unter Bildung eines Gasgemenges, bestehend aus viel Acetylen, etwas Methan und Aethylen und einer kleinen Menge Wasserstoff zersetzt wird. Ebenso liefert Thorium

[1]) Das Acetylen wurde mit ammoniakalischem Kupferchlorür bestimmt. Der Rückstand ergab nach der Behandlung mit Brom das Volum des Aethylens, Die eudiometrische Verbrennung des erübrigenden Gases lässt erkennen, ob ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n+2}$ und Wasserstoff vorhanden ist, oder nicht. Ist Wasserstoff zugegen, so behandelt man das Gas mit ausgekochtem Alkohol, entfernt die Alkoholdämpfe durch ausgekochte Schwefelsäure und schliesst mit einer eudiometrischen Verbrennung des Rückstandes, der aus reinem Wasserstoff besteht.

ein krystallisiertes durchsichtiges Carbid ThC_2, welches mit Wasser gasförmige Kohlenwasserstoffe, und zwar mit weniger Acetylen aber mehr freiem Wasserstoff entstehen lässt.

J. — Aluminiumcarbid.

Bisher war keine Verbindung von Kohlenstoff mit Aluminium bekannt. Es gab sogar mehrere Forscher[1]), welche die Löslichkeit von Kohlenstoff in diesem Metall in Zweifel zogen. Wir haben im elektrischen Ofen ein sehr gut krystallisiertes Aluminiumcarbid von der Formel C_3Al_4 auf folgende Weise dargestellt.

Darstellung. — Zur Gewinnung dieser neuen Verbindung bedient man sich des Eingangs dieses Werkes beschriebenen elektrischen Ofens für Rohre. Ziemlich starke mit Aluminium gefüllte Kohleschiffchen werden in das Kohlerohr gebracht, durch welches ein Wasserstoffstrom hindurchgeht. Jedes Schiffchen enthält ungefähr 15 bis 20 g Aluminium; man erhitzt 5 bis 6 Minuten mit 300 Ampères und 65 Volts. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom findet man in dem Schiffchen eine metallische Masse von grauer Farbe, auf deren Oberfläche Metallkügelchen zu bemerken sind, die in Folge einer Volumvergrösserung im Augenblicke des Erstarrens entstanden sind.

Zerschlägt man den Inhalt des Schiffchens, so erscheint das Aluminium mit glänzenden schön gelb gefärbten Krystallen bestreut.

Man erhält ein Aluminium von gleichem Aussehen, wenn man das Metall in einem Kohletiegel mässig im elektrischen Ofen erhitzt; nur sind bei diesem Verfahren die gelben Krystalle von Aluminiumcarbid mit einer kleinen Menge Stickstoff verunreinigt. Reduziert man ein Gemenge von Kaolin und Kohle im elektrischen

[1]) Nach Mallet verbindet sich Aluminium nicht mit Kohlenstoff; dagegen hätte Franck durch Glühen eines Gemenges von Russ und Aluminium ein Metall erhalten, welches mit Salzsäure, Wasserstoff, verunreinigt durch Acetylen entwickelte.

Ofen, so erhält man das gleiche Resultat. Es entwickeln sich reichliche Dämpfe, und es hinterbleibt eine metallische Schmelze mit deutlich krystallinischem Bruche und hellgelber Farbe.

Um das Carbid von dem überschüssigen Metall an trennen, teilt man die Schmelze in Stücke von 1 bis 2 g und behandelt höchstens 2 bis 3 g auf einmal mit concentrierter Salzsäure. Dies geschieht in einem mit Eis gekühlten Reagensrohre. Es ist von grosser Wichtigkeit, jede Temperaturerhöhung zu vermeiden und möglichst rasch zu arbeiten, da auch kaltes Wasser das Aluminiumcarbid zersetzt, wie wir später sehen werden.

Wenn die Einwirkung in Folge der Bildung von Aluminiumchlorid, welches in Salzsäure wenig löslich ist, aufhört, wäscht man mit Eiswasser und behandelt das Metall mit einer neuen Menge Säure. Sobald kein Wasserstoff mehr entweicht, wäscht man den Rückstand rasch mit kaltem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, endlich mit Äther und trocknet im Heizschrank.

Um gut zu sein, muss diese Operation in ca. 30 Minuten beendet sein. Man verwendet eine Reihe von Reagensrohren, die man alle gleichzeitig überwacht.

Die Verwendung von weniger concentrierter Salzsäure verursacht eine viel gelindere Einwirkung, die aber viel mehr Zeit in Anspruch nimmt und ein schon verändertes Produkt liefert.

Eigenschaften. — Das auf die eben beschriebene Weise dargestellte Aluminiumcarbid bildet schöne gelbe durchsichtige Krystalle, von denen einige 5 bis 6^{mm} Durchmesser erreichen. Einige Krystalle haben ziemlich regelmässige hexagonale Form und eine gewisse Dicke. Die Dichte, in Benzin bestimmt, beträgt 2,36. Durch die höchte Temperatur des elektrischen Bogens werden sie zersetzt.

Chlor wirkt auf das Carbid bei Dunkelrotglut unter Feuererscheinung ein. Es entsteht Aluminiumchlorid und eine blättrige Kohle, welche die Gestalt der ursprünglichen Krystalle beibehalten hat; es ist amorpher Kohlenstoff ohne Spur von Graphit. Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf das Carbid, aber bei 700^0 tritt eine Feuererscheinung ein, es bildet sich Aluminiumbromid

und ein Rückstand von Kohlenstoff. Jod scheint bei lebhafter Rotglut noch nicht zu reagieren.

Sauerstoff greift bei Dunkelrotglut Aluminiumcarbid nur oberflächlich an; dies rührt daher, dass die gleich anfangs gebildete Thonerde das Carbid mit einem schützenden Mantel umgibt. Dagegen wirkt Schwefel bei gleicher Temperatur unter grosser Wärmeentwicklung ein; es entsteht in wenigen Augenblicken Aluminiumsulfid und spurenweise Schwefelkohlenstoff. Der grösste Teil der Kohle bleibt in Form dünner Blättchen zurück.

Stickstoff und Phosphor zersetzen Aluminiumcarbid bei Dunkelrotglut nicht.

Einige Oxydationsmittel greifen das Carbid energisch an. Mischt man es mit trockenem Kaliumpermanganat, und erhitzt gelinde, so tritt eine schöne Feuererscheinung ein; es entsteht Thonerde und Kohlensäure entweicht. Kaliumbichromat und Chromsäure verbrennen es langsam bei Dunkelrotglut, Bleisuperoxyd und Mennige werden unter Feuererscheinung reduziert, während Kaliumchlorat und -nitrat wirkungslos sind.

Eine Lösung von Alkalibichromat mit Schwefelsäure versetzt, wirkt in der Kälte und bei Siedehitze langsam ein. Rauchende Salpetersäure ist in der Kälte und auch in der Wärme ohne Wirkung; der Zusatz einer geringer Menge Wasser aber bewirkt Eintritt der Reaktion in wenigen Augenblicken.

Concentrierte Salzsäure greift das Carbid nur sehr langsam an, während verdünnte Säure es in einigen Stunden auflöst.

Concentrierte kochende Schwefelsäure wird unter Bildung von schwefliger Säure reduziert; verdünnte Säure wirkt besonders bei 100°.

Geschmolzenes Ätzkali reagiert nahe bei 300° sehr heftig mit dem Carbid; dagegen bewirken die Alkalicarbonate bei lebhafter Rotglut nur unvollständige Zersetzung.

Die merkwürdigste Reaktion des Aluminiumcarbids ist die langsame Zersetzung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Wir haben im vorangehenden mitgeteilt, dass die krystallisierten Carbide der alkalischen Erden von der Formel CaC_2 durch Wasser



zerstört werden unter Entwicklung von reinem Acetylen. Das gelbe Aluminiumcarbid von der Formel C_3Al_4 zersetzt sich mit Wasser und gibt Methan CH_4. Es genügt, in ein mit Quecksilber gefülltes Rohr einige Krystalle der Verbindung mit einer kleinen Menge Wasser zu bringen, um die Gasentwicklung eintreten zu sehen.

Nach 12 Stunden gaben 0,145 g Carbid 7,5 cc Gas und nach 72 Stunden ein Volum von 35,5 cc. Die vollständige Zersetzung erfordert 10 bis 12 Tage. Erwärmen beschleunigt, das Licht aber scheint keinen Einfluss zu haben.

Diese Reaktion findet nach unseren Analysen in folgender Gleichung Ausdruck:

$C_3Al_4 + 12\ H_2O = 3\ CH_4 + 2\ Al_2\ (OH)_6$ [1]).

Analyse. — Die Analyse des Aluminiumcarbids bot zahlreiche Schwierigkeiten in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser. Wenn die erhaltenen Muster nicht ganz rein sind, enthalten sie Thonerdehydrat, wodurch die Bestimmung sehr kompliziert wird. Die Formel C_3Al_4 würde theoretisch C = 24,6 und Al = 75,4 erfordern.

Bestimmung des Aluminiums. — Zur Bestimmung des Aluminiums verfahren wir nach zwei Methoden:

1. Eine gewogene Menge Carbid wird mehrere Stunden hindurch bis zur vollständigen Lösung der Einwirkung verdünnter Salzsäure ausgesetzt. Ist der Körper ganz rein, so bleibt kein Rückstand, sonst muss man zur Entfernung einer kleinen Menge Kohlenstoff und unlöslicher Produkte filtrieren. Die klare Flüssigkeit enthält Aluminiumchlorid; man verdampft langsam und glüht

[1]) Nach dieser Gleichung müssen 0,100 g Carbid 48,8 cc Methan geben. Das Resultat unserer Versuche war folgendes:

1. 0,070 g gaben 31.5 cc; theoretisch 32,6 cc
2. 0,145 g gaben 69,1 cc; theoretisch 70,9 cc

Das aufgefangene Gas ist Methan, wie aus folgender Analyse hervorgeht: Ursprüngliches Volum 1,6 cc dazu 8,5 cc Sauerstoff. Nach der Explosion 7,1 cc; Abnahme 3 cc. Nach Einwirkung von Kali 5,6 cc; Kohlensäure 1,5 cc.

vorsichtig. Es bleibt nur sehr leichte Thonerde zurück, die durch ihr Gewicht die in der Verbindung enthaltene Menge Aluminium ergibt.

Wir fanden so

	1.	2.
Aluminium . . .	74,48	75,12

2. Eine gewogene Menge Aluminiumcarbid wird im Silbertiegel mit Ätzkali geschmolzen. Man nimmt mit Wasser auf und neutralisiert mit Salzsäure in geringem Überschuss. Die Flüssigkeit wird verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Natriumhyposulfit behandelt. Es entsteht ein Niederschlag von Thonerde und Schwefel. Nach dem Filtrieren glüht und wägt man.

	1.	2.	3.
Aluminium . . .	74,7	74,9	75,7

Bestimmung des Kohlenstoffs. — Behandelt man das Aluminiumcarbid mit Chlor, so wird das ganze Metall als Chlorid entfernt, und es bleibt Kohle zurück. Durch Erhitzen derselben im Wasserstoffstrom kann man leicht das überschüssige, zurückgehaltene Chlor entfernen, hierauf den Kohlenstoff in Sauerstoff verbrennen und die gebildete Kohlensäure wägen. Diese Methode lieferte uns stets zu niedrige Resultate, auch mit vollständig getrocknetem Chlor. Dies kommt daher, dass Chlor Spuren von Kohlensäure und Sauerstoff enthalten kann, und dass das Produkt meist durch eine kleine Menge Thonerde verunreinigt ist; diese unter die Kohle gemischte Thonerde wird von Chlor unter Bildung von Kohlenoxyd angegriffen.

Die beste nach dieser Methode gefundene Zahl war 23,5, während die Formel $C_3\ Al_4$ 24,6 erfordern würde.

Das einzige Verfahren, welches vergleichbare Resultate lieferte, besteht darin, bei gewöhnlicher Temperatur eine gewogene Menge Carbid durch Wasser zu zersetzen und das Volum des entwickelten Methans zu messen. Aus demselben kann man leicht das Gewicht des Kohlenstoffs bestimmen.

Wir erhielten so:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff . . .	24,2	24,7	24,8

SCHLUSSFOLGERUNGEN. — Kohlenstoff kann sich also mit Aluminium vereinigen unter Bildung eines krystallisierten gelben Carbides von der Formel C_3Al_4. Diese neue Verbindung besitzt ausgesprochene reduzierende Eigenschaften; die merkwürdigste Reaktion ist die langsame Zersetzung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Methan, das erste Beispiel einer derartigen Zersetzung. Vielleicht spielt dieses Carbid bei den geologischen Erscheinungen eine Rolle, welche seit Jahrhunderten Ausströmungen von Methan erzeugen.

J. — Mangancarbid.

Troost und Hautefeuille erwähnen bei ihren kalorimetrischen Untersuchungen über Eisen- und Mangancarbide ein im Gebläseofen dargestelltes Mangancarbid CMn_3, welches beim langsamen Erkalten wirkliche Spaltflächen lieferte.[1])

Wir stellten dieselbe Verbindung im elektrischen Ofen dar und erforschten ihre Zersetzung mit Wasser.

Darstellung. — Zur Gewinnung des Carbids erhitzt man ein Gemenge von Zuckerkohle und körnigem reinen Manganoxyd Mn_3O_4 in folgendem Verhältnis:

Manganoxyd . . .	200
Zuckerkohle . . .	50

Es empfiehlt sich, die Reduktion in einem einseitig geschlossenen Kohlerohre auszuführen, wegen der grossen Flüchtig-

[1]) TROOST und HAUTEFEUILLE. Sur les fontes manganésifères. *Comptes rendus* t. LXXX. p. 909, 1875.

des Mangans bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Mit 300 Ampères und 50 Volts muss man 5 Minuten lang erhitzen, mit 900 Ampères und 50 Volts tritt die Reduktion fast augenblicklich ein.

Eigenschaften. — Lässt man das Carbid mehrere Tage an der Luft liegen, so zerfällt es rasch, wie Troost und Hautefeuille angegeben haben.

Seine Dichte beträgt 6,89 bei 17°. Fluor wirkt in der Kälte unter schöner Feuererscheinung und Bildung von violettem Fluorid, welches wir weiter erforschen. Chlor zersetzt bei höherer Temperatur, und sobald das Glühen begonnen hat, dauert es von selbst fort.

Gelinde erhitzt, verbrennt es in Sauerstoff, sowie in Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd.

Ammoniak reagiert bei Dunkelrotglut mit Mangancarbid unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines Nitrids.

Verdünnte Säuren greifen das Mangancarbid leicht an; Salzsäure besonders liefert dann flüssige Kohlenwasserstoffe, eine analoge Reaktion, wie die vor langer Zeit von Cloëz beim Roheisen beobachtete.

Chlorwasserstoffgas gibt unterhalb Rotglühhitze Manganchlorid und Wasserstoff, welches eine kleine Menge kohlenstoffhaltiger Gase mitführt.

Die Einwirkung von Wasser auf Mangancarbid war für uns von besonderem Interesse. Bringt man das Carbid mit überschüssigem Wasser zusammen, so tritt Zersetzung ein; es bildet sich ein weisses Hydroxyd, und ein mit wenig leuchtender Flamme brennendes Gas entweicht.

Die Analyse desselben ergab, dass es weder Acetylen, noch Aethylen enthielt, sondern aus einem Gemenge von Methan und Wasserstoff bestand. Je nachdem wir mehr oder weniger kohlenstoffreiche und bei mehr oder weniger hoher Temperatur dargestellte Carbide verwendeten, erhielten wir bei der eudiometrischen Verbrennung folgende Zahlen:

	1.	2.	3.
Methan	51,00	51,32	50,60
Wasserstoff	49,00	48,68	49,40

Enthält das Carbid einen Überschuss von Manganmetall, so zersetzt letzteres das Wasser, und man erhält Wasserstoff in grösserer Menge. Ein solches Muster[1]) ergab in der That folgende Zahlen:

Methan . . .	43,57
Wasserstoff . .	56,43

Gut mit Kohlenstoff gesättigtes Carbid gibt immer so ziemlich dasselbe Verhältnis für Methan und Wassertoff und man findet auch keine flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffe in dem zur Zersetzung verwendeten Wasser.

Indem wir mit einer gewogenen Menge Carbid arbeiteten, und das Volum der entwickelten Gase bestimmten, konnten wir folgende Gleichung für die Reaktion aufstellen:[2])

$$CMn_3 + 6\ H_2O = 3\ Mn\ (OH)_2 + CH_4 + H_2$$

Analyse. — Die Bestimmung des Kohlenstoffs unter Berücksichtigung des in der Verbindung enthaltenen Graphits und die Bestimmung des Mangans ergaben folgende Zahlen für Mn = 55:

	1.	2.	Theoretisch für CMn_3
Mangan	93,5	93,22	93,23
Kohlenstoff . . .	6,5	6,78	6,77

Schlussfolgerungen. — Das von Troost und Hautefeuille entdeckte Mangancarbid CMn_3 kann zwischen 1500° und 3000° entstehen. In reinem Zustand zersetzt es Wasser bei gewöhn-

1) Dieses Mangancarbid war im Gebläseofen dargestellt worden.

2) Wir zersetzten mit Wasser 0,585 g Mangancarbid mit 2,3% Graphit, daher eigentlich nur 0,5726 g CMn_3. Bei 761 mm und 12° erhielten wir 136cc. Gas, davon 51% oder 69,3 cc. Methan. Bei 0° und 760 mm beträgt dies Volum 66,17 cc und enthält 0,0354 g Kohlenstoff. Nach obiger Gleichung müsste man 72,4 cc Methan oder 0,0388 g Kohlenstoff erhalten, welche Zahl der von uns gefundenen nahe liegt. Die Gleichung wird also durch diesen Versuch bestätigt.

licher Temperatur, unter Bildung eines Gemenges von gleichen Teilen Methan und Wasserstoff. Die Reaktion vollzieht sich nach einer einfachen Gleichung.

K. — Urancarbid.

Das technisch dargestellte Uranoxyd enthält als Verunreinigungen eine kleine Menge Eisen und einen bedeutenden Perzentsatz Alkali. In Wirklichkeit ist es eine variable Combination von Uranoxyd mit Natron, Kali oder Ammoniak.

Das käutliche Oxyd wird in reiner Salpetersäure gelöst, und das erhaltene Salz zweimal umkrystallisiert. Die lufttrockenen Krystalle löst man in Äther (Methode von Péligot)[1]), setzt das gleiche Volum Wasser hinzu und destilliert auf dem Wasserbade in einem Glas-Apparate. Der Zusatz von Wasser soll eine allzu lebhafte Reaktion verhüten, welche zu Ende der Operation unter Umherschleuderung eines Teiles der Flüssigkeit und plötzlichen Entwicklung rötlicher Dämpfe eintreten könnte.

Die wässerige Lösung von Urannitrat wird zur Trockene verdampft; nach dem Glühen besteht der Rückstand ganz aus gelbem Uranoxyd, welches durch neues zweistündiges Glühen im Perrotschen Ofen in das grüne Oxyd übergeführt wird. Dieses verwendet man dann zur Darstellung des Carbids.

Darstellung. — Das grüne Uranoxyd wird mit fein gepulverter Zuckerkohle in folgendem Verhältnis gemischt:

Uranoxyd	500 g
Zuckerkohle	60 g

Das Gemenge (ca. 800 g) wird in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen 8—10 Minuten lang mit einem Strom von 900

[1]) Péligot. Recherches sur l'uranium. *Ann. de chimie et de physique* 3e série t. V, p. 7, 1842.

Ampères und 50 Volts erhitzt. Ungefähr 5 Minuten nach Beginn des Versuches tritt die Reduktion ein, und glänzende Funken entsprühen dem Ofen. Wenige Minuten später verschwinden die Funken, und in dem Tiegel hinterbleibt ein flüssiges Urancarbid, welches man in dem Ofen erstarren und auskühlen lässt.

Eigenschaften. — Das Carbid besteht aus dichten, metallisch aussehenden Stücken mit krystallinischem Bruche und erinnert in seiner Färbung an Wismut. Es enthält mehr oder weniger Graphit, der zum Teil vom Kohlenstoff des Tiegels stammt. Unter dem Mikroskop erscheinen die Stücke deutlich krystallisiert, reflektieren lebhaft das Licht und zeigen manchmal regelmässige, viereckige Flächen. Die Dichte, bei 18° in Benzin bestimmt, beträgt 11,28.

Die Härte ist nicht sehr gross; es ritzt Glas und Bergkrystall, nicht aber Korund; schlägt man es mit einem harten Körper, so gibt es wie metallisches Uran glänzende Funken. Pulvert man es ohne besondere Vorsicht im Achatmörser, so fängt es Feuer und verbrennt.

Fluor wirkt in der Kälte auf Urancarbid nicht ein; gelinde erwärmt, verbrennt es unter lebhaftem Glanze. Chlor greift es bei 350° unter Feuererscheinung und Bildung von flüchtigem Uranchlorid an.

Brom reagiert bei 390° unter schwacher Lichterscheinung, Jod ohne solche, unterhalb Rotglühhitze. Mit diesem letzteren Element gibt Urancarbid eine wenig flüchtige, zusammengeballte Masse, die in Wasser mit grüner Farbe löslich ist.

In Sauerstoff verbrennt Urancarbid mit glänzendem Lichte bei 370°. Wenn die Reaktion an einer Stelle begonnen hat, so teilt sie sich ohne weiteres Erhitzen der ganzen Masse mit. Es wickelt sich reichlich Kohlensäure, und es hinterbleibt ein Oxyd von violettschwarzer Farbe, welches auf Porzellan einen grünen Strich gibt. Mit geschmolzenem Kaliumnitrat oder -chlorat entsteht unter lebhafter Feuererscheinung uransaures Alkali.

In Schwefeldampf brennt Urancarbid unter Aufleuchten, bei

der Schmelztemperatur des Glases unter Bildung von Uransulfid und Sehwcfelkohlenstoff.

Selen reagiert bei niedrigerer Temperatur als Schwefel; die Feuererscheinung ist ziemlich lebhaft, und es entsteht eine Selenverbindung.

Stickstoff wirkt auf das Carbid bei 1100° ein, ohne es jedoch vollständig in Nitrid überzuführen. Der Rückstand entwickelt mit Kali deutlich Ammoniak. In Stickstoffoxyd wird das Urancarbid bei 370° glühend und hinterlässt einen schwarzen Rückstand von komplizierter Zusammensetzung.

Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in der Kälte langsam ein; mit ersteren entsteht eine grüne, mit letzterer eine gelbe Lösung.

Concentrierte Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, greifen in der Kälte nur schwer an. Beim Erhitzen dagegen tritt rasch Zersetzung ein.

Chlorwasserstoffgas reagiert bei 600° unter Feuererscheinung und Bildung eines Chlorids, welches mit Wasser eine braune unbeständige Lösung gibt. Schwefelwasserstoff liefert bei gleicher Temperatur ein Uransulfid.

Ammoniak bildet bei Rotglut ein Nitrid; die Umsetzung ist jedoch nicht vollständig.

Die merkwürdigste Reaktion dieser neuen Verbindung aber ist die mit Wasser.

Bringt man Stücke von Urancarbid bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zusammen, so entsteht langsam eine Gasentwicklung, die schneller wird, wenn die Wassermenge gering ist, oder wenn die Temperatur mässig steigt. Arbeitet man unter Luftabschluss, so entsteht gleichzeitig ein grüngefärbtes Uranhydroxyd, welches sich an der Luft sofort dunkelgrau, fast schwarz färbt.

Das entwickelte Gas besteht nicht nur aus einem einzigen Kohlenwasserstoff. Bei der Analyse zeigte es folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
Acetylen	0,17	0,72
Aethylen	6,77	5,16
Methan	78,05	80,60
Wasserstoff	15,01	13,52

Man erhält also hier ein kompliziertes Gemenge von gasförmigen Kohlenwasserstoffen; nimmt man den ganzen so aus einer gewogenen Menge Urancarbid gewonnenen Kohlenstoff zusammen, so bemerkt man alsbald, dass ungefähr zwei Drittel vom Gewicht des Kohlenstoffs fehlen, welcher im Urancarbid gebunden war. Da die Zersetzung vollständig war, so schüttelten wir nun das zur Reaktion verwendete Wasser mit reinem Äther aus. Nach dem Abdestillieren fanden wir den gesamten fehlenden Kohlenstoff in Form eines reichlichen Gemenges von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

Die Flüssigkeit wurde von 70° bis 200° destilliert; dann bleibt im Kolben ein harziger Rückstand zurück. Die abdestillierte Flüssigkeit enthält viel Kohlenwasserstoffe, deren Untersuchung wir fortsetzen. So viel können wir schon mitteilen, dass auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe darin vorhanden sind, da eine Lösung von Silbernitrat in ammoniakalischer Kalilauge reduziert wird, und in dem Reagensrohr ein schöner Silberspiegel entsteht.

Von einem Aldehyd kann diese Reaktion nicht herrühren, da Fuchsinschwefelsäure von der Flüssigkeit nicht gefärbt wird.

Wasserdampf zersetzt das Carbid bei Dunkelrotglut unter Feuererscheinung, Bildung eines schwarzen Oxydes und Entwicklung von Kohlensäure.

Analyse. — Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. — Der Gesamtkohlenstoff wurde entweder durch Behandlung mit Chlor oder durch direkte Verbrennung bestimmt.

Die nach ersterer Methode erhaltenen Zahlen waren immer etwas hoch; der nach der Einwirkung von Chlor übrig bleibende Kohlenstoff hinterliess bei der Verbrennung einen Rückstand von 2 bis 3 Prozent.

Nach diesem Verfahren wurden folgende Zahlen erhalten:

Carbid A.	1.	2.	3.	4.
Rückstand nach Behandlung mit Chlor und Glühen in Wasserstoff	12,062	13,009	11,781	10,475
Rückstand nach Verbrennung in Sauerstoff	2,670	3,036	2,382	1,550
Verbrannter Kohlenstoff (Differenz)	9,392	9,973	9,399	8,925

Nach dem zweiten Verfahren verbrennt das Carbid leicht in Sauerstoff unter Bildung von grünem Uranoxyd und Kohlensäure. Diese Methode hat den Vorteil, dass man in derselben Probe Uran und Kohlenstoff bestimmen kann.

Die in Kali aufgefangene und gewogene Kohlensäure ergab.

	Carbid A.		Carbid B.
	1.	2.	
Gesamt-Kohlenstoff	8,67	9,02	8,38

Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs und des Graphits. — Der gebundene Kohlenstoff wurde durch Differenz bestimmt, indem man das Gewicht des Graphits von dem des Gesamtkohlenstoffs abzog.

Der Graphit wurde bestimmt:

1. Durch Behandlung des Kohlenstoffs nach der Einwirkung von Chlor mit kochender Salpetersäure und Wägen auf einem tarierten Filter:

	Carbid A.	Carbid C.		
		1.	2.	3.
Graphit	1,3	1,1	1,2	1,08

2. Das Carbid wurde mit kochender verdünnter Salzsäure behandelt, und der Graphit auf einem tarierten Filter oder auf Glaswolle gesammelt; in letzterem Fall wurde er verbrannt und als Kohlensäure gewogen.

	Carbid A.	Carbid B.
Graphit (auf tariertem Filter) . .	1,6	—
Graphit (durch Verbrennung) . .	1,58	1,6

Bestimmung des Urans. Das Verfahren durch Fällung von Uran mit Ammoniak lieferte etwas zu niedrige Zahlen; die besten Resultate erhielt man durch Verbrennung in Sauerstoff und Wägen des Rückstandes, nach dem Glühen im Wasserstoffstrom.

	Carbid A. 1.	Carbid A. 2.	Carbid B.	Carbid C.
Uran	90,3	91,1	91,3	91,13

Bestimmung des Stickstoffs. — Die im elektrischen Ofen gewonnenen Proben von Carbid enthielten alle eine kleine Menge Stickstoff, welcher mit geschmolzenem Kali leicht nachzuweisen war und volumetrisch nach der Dumas'schen Methode bestimmt wurde.

Stickstoff . . . . 0,4 bis 0,2 pCt.

Calcium. Einige Proben, die etwas zu lange erhitzt worden waren, enthielten 0,1 bis 0,2 pCt. Calcium. Wahrscheinlich ist die Acetylenentwickelung diesem an Kohlenstoff gebundenen Calcium zuzuschreiben.

Berücksichtigt man Stickstoff und Graphit, so erhält man für gebundenen Kohlenstoff und Uran folgende Verhältniszahlen:

	A. 1	A. 2	A. 3	Theorie.
Gebundener Kohlenstoff . .	7,6	7,5	6,9	6,97
Uran	92,4	92,5	93,1	93,02

Dies entspricht der Formel C_3U_2 für $U = 240$ und C_3U_4 für $U = 120$.

Bei neuen Versuchen, welche in einem einseitig geshlossenen Kohlerohr im Wasserstoffstrom ausgeführt wurden, erhielten wir ein reines stickstoffreies Urancarbid von folgender Zusammensetzung:

	1.	2.
Gebundener Kohlenstoff	7,20	7,16
Uran	92,86	92,79

Erhitzt man also Uran mit einem Ueberschuss von Kohlenstoff im elektrischen Ofen, so entsteht ein bestimmtes krystallisiertes Carbid von der Formel C_3U_2.

Dieser neue Körper wird von kaltem Wasser zersetzt, wobei ungefähr der dritte Teil seines Kohlenstoffes, in Form gasförmiger, an Methan reicher Kohlenwasserstoffe abgegeben wird. Der Rest des Kohlenstoffs bildet ein Gemenge von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und harzigen Substanzen. Wahrscheinlich hängt diese komplizierte Reaktion mit Polymerisationserscheinungen zusammen, analog denen, welche Berthelot in seinen Untersuchungen über die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in der Hitze beschrieben hat.

Der in dem Gasgemenge enthaltene Wasserstoff kann anderseits von der secundären Wirkung eines Uranhydroxyds herrührent welches ein kräftiges Reduktionsmittel sein sollte. Péligot hat seinerzeit mitgeteilt, dass wasserfreies Uranoxydul Sauerstoff begierig aufnehme, da es pyrophorisch ist, und dass ein Oxyd existiere, welches Wasser zersetzt.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Reaktion zwischen Wasser und einigen Carbiden ziemlich kompliziert sein kann. Dies schien uns um so merkwürdiger, weil man so durch einfache Wirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf ein Metallcarbid gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe darstellen kann, welche Ausgangsprodukte für organische Verbindungen sind.

EINTEILUNG DER CARBIDE.

Eine neue Hypothese zur Erklärung der Petroleumbildung.

Ich will meine Untersuchungen über die neue Gruppe der Metallcarbide nochmals kurz zusammenfassen.

Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens lösen einige Metalle wie Gold, Wismut und Zinn keinen Kohlenstoff.

Flüssiges Kupfer nimmt nur eine sehr geringe Menge davon auf, die jedoch ausreicht, um seine Eigenschaften zu verändern und seine Geschmeidigkeit bedeutend zu modifizieren.

Silber löst bei der Temperatur seines Siedepunktes eine kleine Menge Kohle, welche hierauf beim Erkalten als Graphit wieder ausgeschieden wird.

Dieses bei sehr hoher Temperatur dargestellte kohlenstoffhaltige Silber hat die merkwürdige Eigenschaft, beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand sein Volum zu vergrössern, eine Erscheinung, der wir auch beim Eisen begegnen.

Silber und Eisen in reinem Zustand verringern ihr Volum beim Übergang vom flüssigen in das feste Verhältnis; kohlenstoffhaltiges Silber und Roheisen dagegen nehmen unter denselben Umständen an Volum zu.

Auch Aluminium besitzt diese Eigenschaften.

Die Platinmetalle lösen bei der Temperatur ihres Siedepunktes Kohlenstoff leicht auf und scheiden denselben vor dem Erstarren als aufquellbaren Graphit wieder aus.

Eine grosse Zahl von Metallen dagegen sind im Stande, bei der Temperatur des elektrischen Ofens bestimmte krystallisierte Verbindungen zu bilden.

Durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Acetylen stellte Berthelot die Carbide von Kalium[1]) und Natrium dar.

Es gelang mir durch Erhitzen eines Gemenges von Lithiumoxyd oder Lithiumcarbonat mit Kohle in meinem elektrischen Ofen ohne Mühe Lithiumcarbid in durchsichtigen Krystallen zu erhalten. Ein Kilogramm davon entwickelte 587 Liter reines Acetylen.

Ebenso gelang es mir als erstem, nach einer allgemeinen Methode durch Erhitzen eines Gemenges von Oxyd und Kohle im elektrischen Ofen die Carbide von Calcium[2]), Baryum und Strontium in bedeutenden Quantitäten in reiner krystallisierter Form darzustellen.

Alle diese Carbide werden von kaltem Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Die Reaktion verläuft quantitativ, und das erhaltene Gas ist ganz rein. Die drei Carbide der alkalischen Erden entsprechen der Formel $C_2 R$ und das Lithiumcarbid der Formel $C_2 Li_2$.

Die technische Gewinnung von Acetylen beruht auf dieser Reaktion.

Einen anderen Typus eines in durchsichtigen hexagonalen Blättchen 1 cm Durchmesser krystallisierenden Carbids liefert uns das Aluminium. Erhitzt man dieses Metall zusammen mit Kohle kräftig im elektrischen Ofen, so erfüllt es sich mit gelben Blättchen von Carbid, die man durch eine ziemlich mühsame Behandlung mit verdünnter eiskalter Salzsäure abscheiden kann.

Das Carbid wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt unter Bildung von Thonerde und reinem Methan. Es entspricht der Formel C_3Al_4.

Lebeau[3]) erhielt unter gleichen Bedingungen das Beryllium-

[1]) Berthelot, Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés. *Ann. de chimie et de physique*, t. IX. p. 384. 1866.

[2]) Calcium- und Baryumcarbid waren schon früher in Form schwarzer sehr unreiner Pulver erhalten worden.

[3]) Lebeau. Préparation du carbure de glucinium. *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 496.

carbid, welches ebenfalls in der Kälte mit Wasser reines Methan liefert.

Die Metalle der Cergruppe geben krystallisierte Carbide, deren Formeln ähnlich denen der Carbide der alkalischen Erden C_2R sind.

Wir untersuchten besondess die Einwirkung von Wasser auf Cercarbid C_2Ce, Lanthancarbid C_2La, Yttriumcarbid C_2Y und Thoriumcarbid C_2Th_2[1]).

Alle diese Verbindungen werden von Wasser zersetzt und liefern Gasgemenge, welche viel Acetylen und etwas Methan enthalten. Mit Thoriumcarbid entsteht weniger Acetylen und mehr Methan.

Die ersten Versuche mit Eisen ergaben niemals krystallisierte Verbindungen. Beim langsamen Abkühlen eines bei 3500° mit Kohlenstoff gesättigten Roheisens erhielten wir keine bestimmte Verbindung, wohl aber ist es bei plötzlichem Abkühlen möglich, ein krystallisiertes Carbid darzustellen.

Aus den Unsersuchungen von Troost und Hautefeuille ist seit langem bekannt, dass Mangan ein Carbid CMn_3 bildet. Dieses Carbid kann mit der grössten Leichtigkeit im elektrischen Ofen dargestellt werden; es wird von kaltem Wasser zersetzt unter Bildung eines Gemenges, bestehend aus gleichen Volumen Methan und Wasserstoff.

Das Urancarbid, welches ich nach demselben Verfahren dargestellt hatte, zeigte eine kompliziertere Reaktion. Das sehr gut krystallisierte und in dünnen Blättchen durchsichtige Carbid zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Bildung eines Gasgemenges, welches neben Wasserstoff und Äthylen eine grosse Menge Methan enthält.

Das Interessanteste an diesem Carbid ist folgendes: Durch kaltes Wasser werden nicht nur gasförmige Kohlenwasserstoffe entwickelt, es entstehen auch in reichlichem Masse flüssige und

[1]) Moissan und Etard. Sur les carbures d'yttrium et de thorium. *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 573.

feste Kohlenwasserstoffe. Zwei Drittel des Kohlenstoffs der Verbindung finden sich in letzterer Form vor.

Auch die Carbide von Cer und Lanthan lieferten uns bei der Zersetzung mit Wasser, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, wenn auch in geringerer Menge.

Alle diese Carbide, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt werden, bilden die erste Klasse der Verbindungen aus der Gruppe der Metallcarbide.

Die zweite Klasse besteht aus Carbiden, welche von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden, wie die Carbide von Molybdaen CM_2, von Wolfram CW_2, und von Chrom CCr_4 und C_2Cr_3.

Diese letzteren Verbindungen sind krystallisiert, undurchsichtig und metallglänzend. Sie besitzen grosse Härte und schmelzen, nur bei sehr hoher Temperatur. Wir waren im Stande, sie im elektrischen Ofen darzustellen und haben in den vorangehenden Kapiteln die Einzelheiten der Versuche sowie alle Analysen wiedergegeben.

Auch die Metalloide bilden mit Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens krystallisierte bestimmte Verbindungen. Ich führe als Beispiel an das Siliciumcarbid, welches in amorphem Zustande von Schützenberger[1]) erhalten und hierauf von Acheson schön krystallisiert dargestellt wurde. Titancarbid CTi, von so grosser Härte, dass man weichen Diamant damit schleifen kann; Zirkoniumcarbid CZr_3 [2]) und Vanadincarbid CV.

Eine allgemeine Thatsache ergibt sich aus den zahlreichen Untersuchungen, welche ich im elektrischen Ofen ausgeführt habe: die bei hoher Temperatur gebildeten Verbindungen haben immer eine sehr einfache Formel, und meist besteht nur eine einzige Verbindung.

Die Reaktion, die uns hiebei am merkwürdigsten erschien,

[1]) Schützenberger. *Comptes rendus*, t. CXIV. p. 1089.

[2]) Moissan und Lengfeld. Sur un nouveau carbure de zirconium. *Comptes rendus*, t. CXXII. p. 651.

ist die leichte Entstehung von gasförmigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf gewisse Metallcarbide. Diese Untersuchungen dürften von einigem Interesse für die Geologen sein.

Die Ausströmungen von Methan in mehr oder weniger reinem Zustande, welche in mehreren Gegenden vorkommen und Jahrhunderte lang fortdauern, könnten von der Wirkung von Wasser auf Aluminiumcarbid herrühren.

Eine ähnliche Reaktion kann zur Erklärung der Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen dienen.

Die Annahmen für die Entstehung des Petroleums sind folgende: 1. Bildung durch Zersetzung organischer, thierischer oder vegetabilischer Substanzen. 2. Entstehung des Petroleums auf dem Wege rein chemischer Reaktionen, eine Theorie, welche zum ersten Mal von Berthelot[1]) ausgesprochen wurde und Gegenstand einer wichtigen Veröffentlichung von Mendelejeff bildet. 3. Formation des Petroleums in Folge vulkanischer Erscheinungen, eine Hypothese, die schon im Jahre 1804 von Humboldt aufgestellt wurde.

Aus 4 kg Urancarbid erhielten wir in einem einzigen Versuche mehr als 100 g flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Das Gemenge besteht zum grossen Teil aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe und zum geringeren Teil aus solchen der Acetylenreihe und aus gesättigten Kohlenwassenstoffen. Sie entstehen gleichzeitig mit einem grossen Perzentsatz Methan und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur; dies führt zu dem Gedanken, dass bei höherer Temperatur nur gesättigte, dem Petroleum analoge Kohlenwasserstoffe entstehen würden.

Berthelot hat thatsächlich nachgewiesen, dass nur durch Wärmewirkung Wasserstoff direkt von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff gebunden werden könnte.

[1]) Berthelot. Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. *Ann. de chim. et de phys.* 4e série, t. IX. p. 481, 1866.

Die Existenz der neuen, durch Wasser zersetzlichen Metallcarbide kann also modifizierend auf die theoretischen Anschauungen einwirken, die bisher zur Erklärung des Entstehens des Petroleums dienten.

Wir müssen uns indess vor übereilten Annahmen hüten.

Es gibt wahrscheinlich Petroleum verschiedenen Ursprunges. Die bituminösen Schiefer von Autun scheinen zum Beispiel wirklich durch Zersetzung organischer Materie entstanden zu sein.

Dagegen erfüllt in der Limagne der Asphalt alle Spalten des aquitanischen Süsswasserkalksteins, der sehr wenig Fossilien enthält. Dieser Asphalt steht in direktem Zusammenhang mit den Adern von Peperit (basaltischem Tuffstein) und daher auch in offenbarem Zusammenhang mit den vulkanischen Ausbrüchen der Limagne.

In Riom hat eine neue Bohrung von 1200^m Tiefe einige Liter Petroleum zu Tage gefördert. In dieser Gegend könnte man die Entstehung der flüssigen Kohlenwasserstoffe der Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide zuschreiben.

Bei Gelegenheit des Calciumcarbids haben wir die Bedingungen angeführt, unter welchen diese Verbindung verbrennen und Kohlensäure liefern kann.

Wahrscheinlich befand sich in den ersten geologischen Perioden der Erde fast der ganze Kohlenstoff in Form metallischer Carbide. Als das Wasser in Reaktion trat, lieferten die Metallcarbide Kohlenwasserstoffe, und diese durch Oxydation Kohlensäure.

Ein Beispiel für diese Reaktion könnte man vielleicht in der Umgebung von Saint-Nectaire finden. Die Granite, welche dort die Einfassung des tertiären Beckens bilden, lassen Kohlensäure fortwährend in bedeutender Menge entweichen.

Unserer Ansicht nach könnte man auch einige vulkanische Erscheinungen der Einwirkung von Wasser auf leicht zersetzliche Metallcarbide zuschreiben.

Es ist eine allen Geologen bekannte Thatsache, dass die letzte Lebensäusserung eines vulkanischen Centrums in sehr verschiedenen, kohlenstoffhältigen Auswürfen besteht, die von Asphalt

und Petroleum bis zum letzten Grenzprodukte jedes Oxydationsprozesses, der Kohlensäure reichen.

Eine Bodenbewegung, welche Wasser mit Metallcarbiden in Berührung bringt, kann eine plötzliche Gasentwicklung bewirken. Gleichzeitig mit dem Steigen der Temperatur treten Polymerisationserscheinungen der Kohlenstoffverbindungen ein, und es entsteht eine ganze Reihe komplizierter Produkte.

Zuerst können also wasserstoffhaltige Verbindungen von Kohlenstoff entstehen, dann treten Oxydationserscheinungen auf und komplizieren die Reaktionen. An manchen Stellen kann ein vulkanischer Spalt wie ein mächtiger Luftzugschacht wirken. Bekanntlich wechselt die Art der Gase, welche den Fumarolen entströmen, je nachdem der vulkanische Apparat sich im Ocean befindet oder von der atmosphärischen Luft umgeben ist. In Santorin zum Beispiel fand Fouqué in den submarinen Ausströmungen freien Wasserstoff, in den an der Luft liegenden Spalten pagegen nur Wasserdampf.

Man könnte also aus der Existenz dieser bei hoher Temperatur mit solcher Leichtigkeit herzustellenden Metallcarbide, welche man wahrscheinlich auch in den Tiefen des Erdballs antreffen könnte [1]) in manchen Fällen die Bildung gasförmiger flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe und gewisse vulkanische Ausbrüche erklären.

Siliciumverbindungen.

Die neue Methode, welche uns gestattete, zu bestimmten krystallisierten Carbiden zu gelangen, kann auch zur Darstellung von Siliciumverbindungen dienen, die bisher ungenügend studiert und wenig bekannt waren.

[1]) Der Unterschied zwischen der mittleren Dichte der Erde und der der Oberflächenschicht scheint auf das Vorhandensein einer an Metall reichen centralen Masse hinzuweisen.

Als Beispiele wollen wir die Einwirkung von Silicium auf Eisen, Chrom und Silber anführen; wir hatten diese Metalle nach einigen Vorversuchen als Grundlage eingehenderer Untersuchungen gewählt.

A. – Siliciumeisen.

Untersuchungen über siliciumhaltiges Roheisen gibt es ziemlich viele, dagegen wenige über krystallisiertes Siliciumeisen. Frémy erhielt durch Einwirkung von Chlorsilicium auf rotglühendes Eisen Krystalle eines Silicids von der Formel SiFe [1]).

Hahn [2]) bewies die Existenz eines amorphen Silicids $SiFe_2$, welches bei Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure einen krystallinischen, seidenartigen Rückstand von SiFe hinterliess.

Endlich wollen wir an die thermochemischen Untersuchungen von Troost und Hautefeuille über die siliciumhaltigen Roheisen [3]) erinnern.

Es gelang uns, krystallisiertes Siliciumeisen durch direkte Vereinigung von Eisen mit Silicium entweder in einem mit Retortenkohle geheizten Reflexofen oder im elektrischen Ofen zu erhalten.

Darstellung. — 1. Ein Porzellanschiffchen wird mit krystallisiertem Silicium, ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewicht des verwendeten Metalls ausgekleidet. Darauf bringt man einen Zylinder aus weichem Eisen und setzt das Schiffchen in ein Porzellanrohr, durch welches ein langsamer Strom reinen, trockenen Wasserstoffs hindurchgeht. Man erhitzt mit Retortenkohle bis zu einer Temperatur, welche eine leichte Deformierung des Rohres bewirkt, aber

[1]) *Encyclopédie chimique* de Fremy, article *Fer.*

[2]) Hahn. Chemische Untersuchung der bei Auflösung von Roheisen in Säuren entstehenden Produkte. *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CXXIV. p. 57.

[3]) Troost und Hautefeuille. Etude calorimétrique des siliciures de fer et de manganèse. *Comptes rendus* t. LXXXI. p. 261.

tiefer liegt als der Schmelzpunkt des weichen Eisens, wie man sich bei einem Vorversuche überzeugte.

Nach Beendigung der Operation erhält man einen silberweissen, harten, spröden Barren, der aus krystallisiertem Siliciumeisen, eingehüllt von überschüssigem Metall besteht.

Bei diesem Experiment, wo zwei feste Körper, Silicium und Eisen, auf eine Temperatur von ca. 1200°, die weit unterhalb ihres Schmelzpunktes liegt, erhitzt werden, entsteht eine geschmolzene Metallmasse. Unserer Ansicht nach kommt dies von der Dampftension des festen Siliciums, welche ermöglicht, dass das Metalloid sich mit dem Eisen verbindet und eine Siliciumverbindung liefert, die bei niedriger Temperatur schmilzt als das Metall. Ähnliche Erscheinungen wurden schon beim Bor beobachtet, und man kann auch für das Eindringen des Kohlenstofts in Eisen dieselbe Erklärung anwenden. Bei der Temperatur von 1200° besitzen Silicium, Bor und Kohlenstoff bereits eine Dampftension, die, wenn auch noch sehr gering, es doch ermöglicht, mit Eisen unterhalb seines Schmelzpunktes feste oder flüssige Verbindungen entstehen zu lassen.

2. In den Tiegel[1]) des elektrischen Ofens bringt man 400 g weiches Eisen in kleinen Zylindern und 40 g krystallisiertes Silicium, und erhitzt vier Minuten lang mit einem Strom von 900 Ampères und 50 Volts. Zur Verhütung des Entstehens von Siliciumcarbid muss der Versuch rasch durchgeführt werden.

Steigert man den Perzentsatz von Silicium, so wird die gebildete Schmelze nur schwer von Säuren angegriffen, und es ist fast unmöglich, das Silicid abzuscheiden.

3. Man kann auch noch ein Gemenge von Eisenoxyd und krystallisiertem Silicium im elektrischen Ofen erhitzen; es entsteht leicht flüchtige Kieselsäure und eine geschmolzene Masse von Siliciumeisen mit überschüssigem Metall.

[1]) Der Kohlenstoff des Tiegels beteiligt sich an der Reaktion nicht; wir haben bestimmt nachgewiesen, dass Silicium den Kohlenstoff in geschmolzenem Roheisen leicht verdrängen könne.

Bei einem Versuch, der bei der Temperatur eines guten Schmiedeofens ausgeführt wurde, erhitzten wir Zylinder aus weichem Eisen in der Mitte von krystallisiertem Silicium. Wie immer unter diesen Umständen, wurde jeder Siliciumkrystall von einer kleinen Schicht Nitrid und Oxyd eingehüllt, wodurch das völlige Schmelzen und die Vereinigung des Metalloids in eine geschlossene Masse verhindert wird. Die Eisenzylinder hatten nach Beendigung des Erhitzens ihre Gestalt beibehalten und waren an keiner einzigen Stelle geschmolzen. Sie waren jedoch sogar bis zur Achse in Siliciumverbindungen übergeführt. Durch eine chemische Reaktion konnte man das darin bis zu 2% enthaltene Silicium als Kieselsäure abscheiden und bestimmen. Dies ist ein neues Beispiel für die Dampfspannung des Siliciums und der Kieselsäure, weit unterhalb ihres Schmelzpunktes.

Die nach diesen Verfahren erhaltenen geschmolzenen Metallmassen, werden mit Salpetersäure, die mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, behandelt. Die zuerst sehr lebhafte Reaktion wird nach und nach mit dem Verschwinden des Metalles schwächer.

Nach dem Dekantieren und Waschen hinterbleibt ein krystallisiertes Silicid von der Formel $SiFe_2$.

Physikalische Eigenschaften. — Siliciumeisen bildet kleine glänzende, metallisch aussehende, prismatische Krystalle; die Dichte beträgt 7,00 bei 22°; der Schmelzpunkt liegt tiefer als der des Eisens und höher als der des kohlenstoffhaltigen Roheisens. Auf die Magnetnadel wirkt es ein.

Chemische Eigenschaften. — Wässerige Fluorwasserstoffsäure zersetzt Siliciumeisen vollständig, und die Reaktion wird alsbald sehr energisch. Dieses Resultat stimmt mit dem von Hahn nicht überein, der die Existenz eines Siliciumeisens erwähnt, auf welches Fluorwasserstoff nicht einwirkt. In fein gepulvertem Zustande wird es von Salzsäure langsam angegriffen. Salpetersäure ist ohne merkliche Wirkung, Königswasser zerstört es unter Bildung von Kieselsäure.

Die gasförmigen Halogene greifen Siliciumeisen zwischen Dunkelrotglut und lebhafter Rotglut an.

Kaliumnitrat und -chlorat sind bei ihrer Schmelztemperatur ohne Wirkung. Geschmolzenes Alkalicarbonat greift die Verbindung langsam an; durch ein Gemenge von Nitrat und Carbonat wird sie leicht zersetzt.

Analyse. — Das Siliciumeisen wurde mit einem Gemenge von Alkalicarbonat und -nitrat aufgeschlossen; das Eisen wurde als Oxyd, das Silicium als Kieselsäure bestimmt.

Wir erhielten so folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	Theoretisch
Eisen	79,20	81,10	82,12	81,43	80,00
Silicium	20,95	19,04	18,02	18,59	20,00

B. — Chromsilicium.

1. Bringt man in ein mit Silicium ausgekleidetes Schiffchen Roh-Chrom mit 2% Kohlenstoff, welches viel schwerer schmelzbar ist als Eisen, so kann man durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 1200° das Chrom als Chromsilicium schmelzen. Auch hier dringt das Silicium in Folge seiner Dampftension in festem Zustande in das Chrom ein und bewirkt das Schmelzen desselben.

Zum Gelingen dieses Versuches ist es von Wichtigkeit, den Reflexofen sorgfältig zu montieren und den Zug durch ein Rohr von 10 bis 12 Meter zu vergrössern. Bei einigen dieser Versuche, fiel das Porzellanrohr ein, so dass die beiden Wandungen aneinander geschmolzen wurden.

2. Man erhitzte im elektrischen Ofen in einem Kohletiegel kohlenstofffreies Chrom mit 15% seines Gewichtes Silicium. Mit einem Strom von 900 Ampères und 50 Volts ist die Operation in 9 Minuten beendet.

Man erhält so eine geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch, worin das Silicid in überschüssigem Metall eingebettet ist.

3. Man erhitzt im elektrischen Ofen ein Gemenge von 60 Teilen Kieselsäure, 200 Teilen Chromoxyd und 70 Teilen Zuckerkohle, 10 Minuten lang mit einem Strome von 950 Ampères

und 70 Volts. Man erhält so eine sehr gut geschmolzene, spröde, deutlich krystallinische Masse. Einige im Inneren des Metalles befindliche Hohlräume sind mit Nadeln von Chromsilicium gefüllt.

Die grob gepulverte Schmelze wird mit concentrierter Fluorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt. Nach wenigen Augenblicken tritt eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, die man durch Zusatz von ein wenig Wasser mässigt, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, da sonst das Silicid angegriffen werden würde. Man wäscht mit Wasser und behandelt neuerdings mit concentrierter Fluorwasserstoffsäure in der Kälte, bis jede Einwirkung aufgehört hat. Schliesslich erhält man das Chromsilicium $SiCr_2$ in kleinen, einzelnen oder zusammenhängenden Prismen.

Oft ist es mit einer kleinen Menge krystallisiertem Siliciumcarbid verunreinigt, welches wir nicht entfernen konnten und daher bei der Analyse berücksichtigen müssen.

Die chemischen Eigenschaften erinnern so ziemlich an die des Siciliumeisens. Säuren haben dieselbe Wirkung. Chlor greift es bei Rotglut unter Feuererscheinung an. Chlorwasserstoffgas zersetzt es bei 700° in Chlorsilicium und Chromchlorid. Geschmolzener Salpeter liefert rasch ein Chromat und ein Silicat, geschmolzenes Ätzkali wirkt langsam ein. Wir wollen noch hinzufügen, dass Chromsilicium Quarz und Korund mit der grössten Leichtigkeit ritzt. Übrigens besitzen die meisten Silicide eine viel grössere Härte als die entsprechenden Carbide. Man findet darunter härtere Körper als Siliciumcarbid.

Analyse. — Die Analyse des Chromsiliciums war mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Man schliesst mit einem Gemisch von 2 Teilen Kaliumcarbonat und 8 Teilen Salpeter auf und löst in Salzsäure Die Trennung der Kieselsäure, die man durch zweimalige Behandlung auf dem Sandbad in unlöslichen Zustand überführt, ist immer mühsam. Durch Anwesenheit von Siliciumcarbid, welches man durch eine besondere Behandlung mit Säuren abscheidet und dem Vorkommen eines Chromsiliciumcarbids, wird die Analyse noch kompliziert.

Wir erhielten folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	theoretisch für $SiCr_2$
Chrom . . .	80,22	79,83	80,36	78,79
Silicium . . .	19,60	21,08	19,92	21,21

Einwirkung von Silicium auf Silber.

Erhitzt man im elektrischen Ofen ein Gemenge von krystallisiertem Silicium und reinem Silber, so erhält man, wenn eine sehr hohe Temperatur erreicht worden war, eine geschmolzene, metallische Masse, die mit schönen Krystallen bedeckt ist. Man könnte dieselben beim ersten Anblick für Siliciumsilber halten. Löst man das Silber in Salpetersäure, so erhält man einen Rückstand von durchsichtigen, gelben hexagonalen Krystallen, die nach der Analyse nichts anderes sind, als Siliciumcarbid.

Bei weniger hoher Temperatur wird das Silicium vom Silber vor dem Erstarren desselben ausgeschieden; es krystallisiert zum Teil in Krystallen, welche unter dem Mikroskope durchsichtig erscheinen, wie die bereits von Vigouroux beschriebenen.[1])

Das Silber, welches diese Krystalle umgiebt, enthält keine Spur von Silicium.

Als derselbe Versuch in einem Reflexofen, wie oben beschrieben, wiederholt wurde, hielt das Silber auch nicht mehr Silicium zurück. Ebensowenig bei Experimenten im Schmiedeofen und im Perrot'schen Ofen, in welchem das Silicium nach dem Verfahren von Deville (Einwirkung von Natrium auf Fluorsilicat) in Berührung mit geschmolzenem Silber dargestellt wurde.

Bei diesen verschiedenen Versuchen löst das Silber in flüssigem Zustande zwar Silicium auf, scheidet es aber im Augenblicke seines Erstarrens in krystallinischer Form wieder aus.

[1]) Vigouroux. Sur la réduction de la silice par l'aluminium. *Comptes rendus*, t. CXX. p. 1161.

Diese Erscheinung kann man also der Wirkung des Phosphors auf Silber an die Seite stellen.

Silber löst nämlich oberhalb von 1000° eine bedeutende Menge Phosphor auf, und genau bei dem Punkte wo es vom festen in den flüssigen Zustand übergeht, sieht man den Phosphordampf in reichlicher Menge unter Aufschäumen entweichen wie Sauerstoff [1]).

Schlussfolgerungen. — Im allgemeinen kann man also bei Einwirkung von Silicium auf Metalle drei verschiedene Resultate erhalten.

1. Festes Silicium kann sich in Folge seiner Dampftension mit dem festen Metall verbinden und durch einen der Cementirung analogen Prozess ein richtiges Silicid liefern, dessen Schmelzpunkt niedriger liegt, als der des Metalls.

2. Flüssiges Silicium kann sich im elektrischen Ofen mit dem geschmolzenen Metall vereinigen.

3. Silicium löst sich in dem flüssigen Metall, bildet aber keine oder nur eine sehr wenig stabile Verbindung damit und wird in krystallisierter Form im Moment des Erstarrens des Metalles wieder ausgeschieden.

Vigouroux hat in einer wichtigen Arbeit über amorphes Silicium und dessen Verbindungen die Erforschung der im elektrischen Ofen darstellbaren Silicide fortgesetzt und so die krystallisierten Siliciumverbindungen von Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer und Platin erhalten.

C. — Siliciumcarbid. [2])

Das amorphe Siliciumcarbid von der Formel SiC war von Schützenberger entdeckt worden [3]).

[1]) Hautefeuille et Perrey. Sur le rochage de l'or et de l'argent dans la vapeur de phosphore. *Comptes rendus* t. XCVIII. p. 1378.

[2]) Moissan. *Comptes rendus* t. CXVII. p. 425, 25. September 1893.

[3]) Schützenberger. *Comptes rendus*, t. CXIV. p. 1089, 1892.

Acheson hat durch Erhitzen eines Gemenges von Kieselsäure, Koks, Thonerde und Chlornatrium im elektrischen Ofen das krystallisierte Siliciumcarbid erhalten, welches durch Eisen blau gefärbt war. Hierauf begründete er die technische Darstellung dieser Verbindung deren grosse Härte verwertet wurde, und die den Namen Carborundum erhielt.

Bei meinen Versuchen zur Darstellung von krystallisiertem Kohlenstoff hatte ich schon im Jahre 1891 Gelegenheit, in den Siliciummassen, welche im Gebläseofen in einer Kohlenhülle geschmolzen worden waren, kleine Krystalle von Siliciumcarbid zu finden. Ich habe aber damals nichts darüber veröffentlicht, und so gebührt die Priorität der Entdeckung des krystallisierten Siliciumcarbids Acheson.

Die Untersuchung der Einwirkung des elektrischen Bogens auf Silicium führte uns dazu, das Siliciumcarbid in schönen Krystallen nach vier verschiedenen Verfahren darzullen.

1. *Direkte Vereinigung von Silicium mit Kohlenstoff.* — Als wir uns bemühten, Kohlenstoff im Gebläseofen in geschmolzenem Silicium aufzulösen, erhielten wir die Verbindung in schönen Krystallen, die eine Länge von mehreren Millimetern erreichten; man setzte dieselben in Freiheit, indem man den Siliciumklumpen in einem kochenden Gemenge von Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoffsäure zur Lösung brachte. Dies Verfahren beweist, dass Siliciumcarbid leicht in einem Lösungsmittel zwischen 1200° und 1400° gebildet wird.

2. *Darstellung im elektrischen Ofen.* — Dieselbe Verbindung wird auf viel einfacherem Wege erhalten, wenn man im elektrischen Ofen ein Gemenge von 12 Teilen Kohlenstoff und 28 Teilen Silicium erhitzt. Man gewinnt so eine Krystallmasse, die leicht durch Kochen mit Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoff und hierauf durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gereinigt werden kann. Die Krystalle sind meist gelb gefärbt, können aber auch ganz durchsichtig sein und mitunter saphirblaue Farbe zeigen. Durchsichtige Krystalle erhält man, wenn man

möglichst rasch, in einem geschlossenen Tiegel und mit möglichst eisenfreiem Silicium operiert.

Krystallisation in geschmolzenem Eisen. — Man erhitzt im elektrischen Ofen Siliciumeisen zusammen mit überschüssigem Silicium. Die resultierende metallische Masse wird mit Königswasser behandelt zur vollständigen Entfernung des Eisens. Der krystallinische Rückstand wird mehrere Stunden der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt und hierauf 8 bis 10 Mal mit dem Oxydationsgemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorad behandelt.

Eine metallische Schmelze, welche Krystalle von Siliciumcarbid enthält, kann man auch darstellen, indem man im elektrischen Ofen ein Gemenge von Eisen, Silicium und Kohlenstoff, oder einfacher ein Gemenge von Eisen, Kieselsäure und Kohle erhitzt.

3. *Reduktion von Kieselsäure durch Kohle.* — Durch Reduktion von Kieselsäure durch Kohle im Tiegel des elektrischen Ofens lässt sich dieselbe Verbindung erhalten. Die so gewonnenen Krystalle von Siliciumcarbid sind weniger gefärbt als die aus Eisen, unter der Bedingung, dass ganz reine Kieselsäure und Kohle verwendet wird.

4. *Einwirkung von Siliciumdampf auf Kohlenstoffdampf.* — Ein originelleres Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Siliciumcarbid besteht darin, Kohlenstoff und Silicium in Dampfform auf einander einwirken zu lassen.

Der Versuch wird in einem kleinen Kohletiegel von länglicher Form ausgeführt, welcher Silicium enthält.

Der Boden des Tiegels wird zu der höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperatur erhitzt. Man findet nachher prismatische, wenig gefärbte, sehr harte, spröde Nadeln von Siliciumcarbid.

Eigenschaften. — Krystallisiertes Siliciumcarbid ist also ein Körper, der bei hoher Temperatur entsteht. Es ist sehr beständig und widersteht den energischesten Reagentien. Diese Eigenschaft hatte Schützenberger übrigens schon für das amorphe Carbid festgestellt.

Ganz eisenfreies Siliciumcarbid ist farblos; seine gut ausgebildeten Krystalle zeigen mitunter die Form des hexagonalen Systems. (Fig. 42).

Einige davon besitzen in seltenen Fällen dreieckige Eindrücke und parallele Streifen; ein geübtes Auge kann dieselben jedoch auf den ersten Blick von denen des Diamanten unterscheiden. Übrigens wirken die Krystalle lebhaft auf polarisiertes Licht ein und zeigen dann ein schönes Farbenspiel. Ihre Dichte beträgt 3,12; sie besitzen eine grosse Härte und ritzen Chromstahl und Rubin mit Leichtigkeit. Es genügt, mit einer Holzspitze einige Stäubchen krystallisiertes Siliciumcarbid auf der glatten Oberfläche eines Rubins zu reiben, um tiefe, sehr deutliche Ritze zu erhalten.

In Sauerstoff bei 1000° erhitzt, bleiben sie unverändert. Auch an der Luft kann man sie in dem Gebläse von Schloesing glühen,

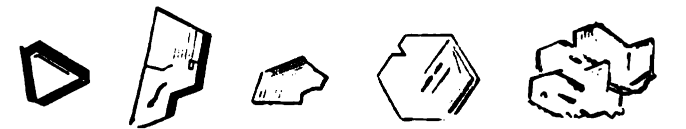


Fig. 42. — Siliciumcarbid. Gr.: 10 d.

ohne dass eine Spur von Verbrennung eintritt. Schwefeldampf wirkt bei 1000° nicht ein. In einem Chlorstrom bei 600° ist nach 1½ Stunden nur oberflächliche Einwirkung zu beobachten[1]). Bei 1200° wird dieselbe jedoch vollständig. Geschmolzenes Kaliumnitrat und -chlorat greifen nicht an.

Ebensowenig kochende Schwefelsäure und Salzsäure, oder das Gemisch von Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoffsäure, wodurch Silicium mit Leichtigkeit gelöst wird.

Von Bleichromat wird das Siliciumcarbid angegriffen; um es aber vollständig in einem Glasrohr zu verbrennen, muss man die Operation mehrmals an derselben Probe wiederholen.

[1]) Von 0,283 g wurden so nur 0,012 g verloren

Geschmolzenes Aetzkali zersetzt die Verbindung; zuerst wird sie regelrecht zerspalten und nach einstündigem Erhitzen bei Dunkelrotglut endlich gelöst unter Bildung von Carbonat und Kaliumsilicat. Mittelst letzterer Reaktion kann man die Kieselsäure bestimmen, während der Kohlenstoff als Kohlensäure nach der Verbrennung mit Bleichromat gewogen wird.

Analyse. — Die Bestimmung des Kohlenstoffes wird an 0,100 g bis 0,200 g Substanz ausgeführt, welche man in einem Platinschiffchen mit Bleichromat in einem Rohre aus Berliner Porzellan im Sauerstoffstrom etwas über 1000 ^{0} erhitzt.

Das Silicium wurde als Kieselsäure gewogen; 0,200 g Carbid wurden mit Kaliumnitrat und -carbonat aufgeschlossen, die Schmelze in Salzsäure gelöst, und die Lösung zur Trockene verdampft. Nachher wird wie gewöhnlich zur Bestimmung der Kieselsäure verfahren.

Wir erhielten so folgende Zahlen:

	1.	2.	Theoretisch.
Silicium . . .	69,70	69,85	70,00
Kohlenstoff . .	30,00	29,80	30,00

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die nach den verschiedenen Verfahren, über welche wir berichtet haben, gewonnenen Krystalle von Siliciumcarbid immer der Formel SiC entsprechen.

Bei der Temperatur des elektrischen Bogens entsteht nur eine einzige Verbindung von Silicium und Kohlenstoff, und zwar die einfachste mögliche, die aus je einem Molekül jedes Elementes besteht. Diese Siliciumverbindung mit ihrer grossen Beständigkeit kann als Typus für diese neuen im elektrischen Ofen erhaltenen Verbindungen dienen.

Borverbindungen.

Bor vermag wie Silicium und Kohlenstoff ebenfalls Reihen bestimmter und krystallisierter Verbindungen zu liefern. Die Er-

forschung dieser neuen Reihen wird die Chemie um mitunter sehr stabile Verbindungen bereichern, von welchen einige voraussichtlich industrielle Verwertung finden werden. Ausserdem wird man dadurch wichtige Anhaltspunkte für die Valenz und die Einteilung der Elemente erhalten.

A. — Boreisen.

Zuerst wollen wir uns mit der Darstellung von Boreisen beschäftigen, welche als Typus für die Darstellung einer Anzahl metallischer Boride dienen kann.

Es ist ganz natürlich, dass das Verfahren in der Einwirkung von Bor auf die Eisencarbide besteht und ich gelangte[1]) auf diese Weise dazu, in Gemeinschaft mit Charpy die Untersuchung der Borstahlsorten in Angriff zu nehmen.

Darstellung von Boreisen. — Diese neue Verbindung kann erhalten werden: 1. Durch Einwirkung von Chlorbor auf reduziertes Eisen; 2. Durch direkte Einwirkung von Bor auf Eisen.

1. *Einwirkung von Chlorbor auf reduziertes Eisen.* — Ganz reines reduziertes Eisen wird in ein Porzellanrohr gebracht, durch welches ein langsamer Strom von Chlorbordämpfen hindurchgeht. Der Apparat wird bis zur Dunkelrotglut erhitzt; es entsteht sofort flüchtiges Eisenchlorid, und in dem Rohr bleibt amorphes, grau gefärbtes Boreisen zurück.

2. *Einwirkung von Bor auf Eisen.* — Man kann den Versuch in einem Rohr-Ofen mit gutem Cokesfeuer ausführen. Ein Porzellanschiffchen wird mit der berechneten Menge Bor ausgekleidet und darauf schwedisches oder reduziertes Eisen gebracht. Man erhitzt in einem sehr langsamen Wasserstoffstrom auf 1100° bis 1200°. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom erhält man eine metallische Schmelze, welche bei einem Borgehalt von ca.

[1]) H. Moissan und C. Charpy. Sur les aciers au bore. *Comptes rendus* t. CXX. p. 130.

9 % sehr deutliche krystallinische Struktur zeigt und leicht nach ganz bestimmten Spaltrichtungen zerschlagen werden kann. Die Masse ist von langen Nadeln durchsetzt, welche oft lebhaftes Farbenspiel zeigen.

Bringt man einen Zylinder aus weichem Eisen auf ganz reines amorphes Bor, so wie eben beschrieben, so bewirkt das Bor einen regelrechten Cementierungsprozess; weit unterhalb des Schmelzpunktes von Eisen, welcher übrigens in diesem Apparate nicht zu erreichen wäre, schmilzt das borhältige Roheisen mit Leichtigkeit, und zwar bei einem Borgehalt von 8 bis 9 % bei ein wenig niedriger Temperatur als gewöhnliches Roheisen. Wir ermittelten auf thermoelektrischem Wege nach Lechâtelier, dass der Schmelzpunkt bei 1050° lag.

Steigt der Borgehalt bis 15%, so tritt das Schmelzen weit schwieriger ein; die Schmelze zeigt einen muscheligen Bruch und verworrene Krystallisation. In einem guten Cokesfeuer oder auch in einem mit Retortenkohle geheizten Ofen kann man das Gemenge mit 20 % Bor nur schwer zum Schmelzen bringen; es empfiehlt sich dann, den elektrischen Ofen zu verwenden.

Borhältiges Roheisen kann man auch im elektrischen Ofen erhalten, wenn man in einem mit Bor ausgekleideten Kohletiegel Stücke von gutem weichen Eisen erhitzt. Es ist auf diese Weise möglich, mit grösseren Mengen zu arbeiten; mit einem Strom von 300 Ampéres und 60 Volts soll man nicht länger als 5 bis 6 Minuten erhitzen.

Steigt die Temperatur zu hoch, so beteiligt sich der Kohlenstoff des Tiegels an der Reaktion, und das Boreisen enthält dann wechselnde Mengen von krystallisiertem Borocarbid.

Die entweder im Rohrofen oder im elektrischen Ofen gewonnenen metallischen Schmelzen werden zerschlagen und mit Salzsäure behandelt, welche mit dem 2—3fachen Volum Wasser verdünnt ist. Das überschüssige Eisen wird so gelöst; es hinterbleibt eine krystallinische Substanz, die mit Wasser und hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen wird, um beim Trocknen die gemeinsame Wirkung von Kohlensäure und Feuchtigkeit auszu-

schliessen. Die so erhaltenen Krystalle besitzen eine konstante Zusammensetzung und entsprechen der Formel BFe.

Eigenschaften. — Boreisen besteht aus glänzenden Krystallen von graugelber Farbe und einer Länge von mehreren Millimetern. Seine Dichte beträgt bei 18⁰ 7,15. Die Krystalle sind in trockener Luft oder Sauerstoff unveränderlich. In feuchter Luft bedecken sie sich bald mit einer ockergelben Schicht[1]).

Beim Erhitzen zur Rotglut in einem Chlorstrom werden sie unter Feuererscheinung angegriffen, und das Chlor verbindet sich mit dem Bor und mit dem Eisen; Brom wirkt leichter ein, und es scheint eine Doppelverbindung von Brombor und Bromeisen zu entstehen. Jod ist bei 1100⁰ ohne Wirkung; dasselbe gilt von Jodwasserstoffsäure.

In Sauerstoff erhitzt, verbrennt Boreisen mit lebhaftem Glanz, und wenn die Verbrennung einmal begonnen hat, setzt sie sich auch durch die ganze Masse fort, ohne dass man weiter erhitzen muss. Amorphes Boreisen wird stets leichter angegriffen als krystallisiertes. Da diese Wirkung von Sauerstoff deutlicher ist, wenn gepulvertes Borid sich an feuchter kohlensäurehältiger Luft befindet, so kann man die Feuererscheinungen, welche mitunter beim Trocknen von unreinem Bor, welches durch Einwirkung von Natrium auf Borsäure hergestellt wurde, auftreten, wohl der Gegenwart dieses Boreisens zuschreiben.

Amorphes Boreisen wird von Schwefel etwas oberhalb seines Schmelzpunktes angegriffen, ebenso krystallisiertes Boreisen unter Feuererscheinung, aber bei höherer Temperatur.

Phosphor liefert bei Rotglühhitze ein Gemenge von Phosphoreisen und Phosphorbor.

Kaliumchlorat wirkt bei seiner Schmelztemperatur auf Boreisen nicht ein, steigert man aber die Temperatur, so beginnt die

[1]) Arbeitet man in der Quecksilber-Wanne mit einem bestimmten Volum Luft und einer kleinen Menge Wasser, so bemerkt man nach 24 Stunden eine bedeutende Abnahme an Sauerstoff und man sieht, dass jedes Teilchen Boreisen von einer gelatinösen Schicht mit dem Aussehen von Rost umgeben ist.

Reaktion und dauert unter Feuererscheinung fort. Dasselbe gilt für Kaliumnitrat.

Geschmolzene Alkalicarbonate zersetzen Boreisen sehr rasch; die Einwirkung ist in wenigen Augenblicken vollständig. Geschmolzenes Ätzkali wirkt lebhaft ein, aber ohne Feuererscheinung.

Concentrierte oder verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nieht ein. Kochende concentrierte Säure zersetzt das Boreisen unter Bildung von schwefeliger Säure und wasserfreiem Eisensulfat. Concentrirte Salzsäure greift die Verbindung in der Wärme langsam an, während verdünnte Säure ohne jede Wirkung ist und so ermöglicht, das überschüssige Metall zu entfernen, wie weiter oben angegeben. Wässrige Fluorwasserstoffsäure greift das Boreisen in der Kälte und in der Wärme nur langsam an.

Das eigentliche Lösungsmittel für das Boreisen ist Salpetersäure und daher auch Königswasser. Sehr verdünnte Salpetersäure löst nur beim Erwärmen, rauchende oder concentrierte Säure dagegen wirkt sehr energisch darauf ein.

Analyse. — Das Eisen wurde immer als Oxyd bestimmt; die Titration mit Chamaeleon kann bei dieser Verbindung nicht benützt werden.

Bor wurde als borsaurer Kalk nach Gooch bestimmt, indem die Borsäure mit Methylalkohol getrennt wurde.

Hierbei wurde das Boreisen mit Salpetersäure in einem eigens hierzu bestimmten früher beschriebenen Apparate behandelt.[1] Nach dem Aufhören jeder Gasentwicklung wurde die Borsäure mit Methylalkohol verjagt und die Flüssigkeit mit Ätzkalk digeriert. Aus der Gewichtsvermehrung des Kalks erhält man den Gehalt an Bor. (Siehe Seite 342).

Wir erhielten so folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	Theoretisch für BFe
Eisen	84,15	84,48	83,86	83,58
Bor	15,18	14,94	15,19	16,42

[1]) *Comptes rendus*, t. CXVI. p. 1087.

Die etwas zu hohen Zahlen für Eisen lassen sich daraus erklären, dass die Krystalle von Boreisen immer eine Spur Eisen zurückhalten. Das durch Einwirkung von Chlorbor auf reduziertes Eisen dargestellte amorphe Produkt lieferte genauere Zahlen (Analyse No. 3).

Die Analysen führen für die eben beschriebene krystallisierte Verbindung zu der Formel BFe.

Durch Steigerung der Temperatur des elektrischen Ofens im Moment der Bildung der Boreisenschmelze konnten wir niemals andere Verbindungen erhalten. Bei diesen hohen Temperaturen scheint die Chemie einfacher zu werden, und man erhält nur eine einzige Verbindung von einer stets sehr einfachen Formel.

B. — Boride von Nickel und Kobalt.

Bornickel BNi und Borkobalt BCo können nach den Verfahren, die uns bereits zur Darstellung von Boreisen gedient haben, in reiner krystallisierter Form erhalten werden; die Reaktion tritt durch direkte Vereinigung von Bor mit dem Metall ein. Man kann sie entweder im elektrischen Ofen oder in einem gewöhnlichen, mit Retortenkohle geheizten Reflexofen ausführen.

Darstellung im elektrischen Ofen. — Das Metall wird in einem mit pulverförmigem Bor ausgekleideten Kohletiegel fünf Minuten mit einem Strom von 300 Ampères und 50 Volts erhitzt.

Darstellung im Reflexofen. — Ein Porzellanschiffchen wird mit 10 bis 12 g gepulvertem Bor ausgefüttert. Darauf bringt man 100 g Metall und erhitzt in einem Porzellanrohr, durch welches ein sehr langsamer Strom von trockenem reinen Wasserstoff hindurch geht.

Nach beiden Verfahren erhält man eine spröde geschmolzene Masse, bestehend aus krystallinischem Borid und überschüssigem Metall. Im elektrischen Ofen entsteht eine mehr verworrene Krystallisation.

Die Schmelzklumpen werden zerschlagen und mit auf die

Hälfte verdünnter Salpetersäure behandelt. Bei Kobalt kann man sogar käufliche concentrierte Säure verwenden. Es hinterbleibt ein meist in Prismen krystallisiertes Borid von gleichem Aussehen, wie die entsprechende Eisenverbindung. Man wäscht mit destilliertem Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther und trocknet rasch im Heizschranke, da diese Verbindungen sich an feuchter Luft sehr rasch zersetzen.

Physikalische Eigenschaften. — Borkobalt und Bornickel bestehen aus glänzenden Prismen von mehreren Millimetern Länge. Borkobalt hat bei 18° eine Dichte von 7,24, Bornickel von 7,39. Beide ritzen Quarz nur schwierig und sind magnetisch.

Chemische Eigenschaften. — Chlor wirkt auf beide Verbindungen unterhalb der Dunkelrotglut unter Feuererscheinung und Entwicklung von Chlorbor ein; es entsteht ein gelbes Sublimat bei Nickel und ein blaues bei Kobalt. Mit Brom tritt eine wenig energische Reaktion bei beginnender Rotglut ein; Brombor destilliert ab und es hinterbleibt ein grüner Rückstand bei Kobalt und ein gelber bei Nickel. Die im elektrischen Ofen dargestellten Verbindungen werden von Jod bei der Temperatur des Weichwerdens von Glas kaum angegriffen, während dieselben im Reflexofen gewonnenen Produkte unter denselben Bedingungen in Reaktion treten.

Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Boride von trockenem Sauerstoff oder trockener Luft nicht zersetzt, dagegen verändern sie sich rasch bei Berührung mit feuchter Luft, besonders bei Gegenwart von Kohlensäure. In reinem Sauerstoff verbrennen die Boride mit Glanz unterhalb Dunkelrotglut. Von Schwefeldampf werden sie unter Feuererscheinung bei 700° angegriffen.

Kaliumchlorat ist bei der Temperatur seines Schmelzpunktes ohne Wirkung; steigert man aber die Temperatur, so werden die Boride unter grosser Wärmeentwicklung angegriffen. Ebenso von Kaliumnitrat, welches indes weniger heftig und ohne Feuererscheinung reagiert. Ein Gemenge von Natriumnitrat und -carbonat bewirkt vollständige Überführung in schwarzes Oxyd und Natriumborat. Alkalicarbonat und Alkali lösen in geschmolzenem Zustande die Boride ohne Feuererscheinung.

Durch Einwirkung von Wasserdampf bei Dunkelrotglut werden die Boride zersetzt unter Bildung von Oxyd und Borsäure, die mit dem überschüssigen Wasserdampf entweicht.

Salzsäure, besonders verdünnte, wirkt wenig ein; Salpetersäure dagegen greift lebhaft an, und bei Verwendung eines Gemenges von Salpetersäure und Salzsäure tritt eine sehr heftige Reaktion ein. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung; mit concentrierter Säure in der Wärme entwickelt sich schwefelige Säure.

Analysen. — 1. Das Borid wird in dem Apparat zur Borbestimmung mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die durch Methylalkohol abgeschiedene Borsäure wird nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren als borsaurer Kalk gewogen.

Nickel und Kobalt werden aus der salpetersauren Lösung durch Kalilauge als Oxyd gefällt, durch Dekantieren mit kochendem Wasser gewaschen und nach Reduktion mit Wasserstoff als Metalle gewogen.

2. — Das Borid wurde mit einem Gemenge von Kaliumnitrat und -carbonat aufgeschlossen. Beim Aufnehmen mit Wasser bleibt Kobalt oder Nickel als Oxyd unlöslich zurück und wird als Metall gewogen. Das borsaure Kalium wird in den Apparat zur Borbestimmung zusammen mit verdünnter Salpetersäure gebracht und die Bestimmung wie früher ausgeführt.

Wir erhielten so folgende Zahlen unter Anwendung der Atomgewichte 58,6 für Ni und 58,7 für Co.

	1.	2.	3.	Theoretisch für BNi.
Nickel . .	85,45	85,11	84,12	84,19
Bor . .	14,51	14,88	14,43	15,81

	1.	2.	3.	4.	Theoretisch für BCo.
Kobalt . . .	83,68	84,06	83,85	85,37	84,22
Bor	15,89	16,04	—	—	15,78

SCHLUSSFOLGERUNGEN. — Bornickel BNi und Borkobalt BCo werden also leicht von 1200^0 an krystallisiert erhalten.

Die neuen Verbindungen haben analoge Eigenschaften, wie das vorausstehend beschriebene Boreisen. Mit ihrer Hülfe wird man Bor in ein Metall wie Eisen einführen können, da, wie schon erwähnt[1]), Bor und Silicium bei hoher Temperatur den Kohlenstoff aus geschmolzenem Roheisen verdrängen.

C. — Borocarbid.

Bei der Einwirkung des elektrischen Bogens[2]) auf Bor, Silicium und Kohlenstoff haben wir bereits auf die Existenz von neuen krystallisierten, bei sehr hohen Temperaturen entstandenen Verbindungen hingewiesen, welche eine solche Widerstandsfähigkeit zeigen, dass sie von den meisten unserer Reagentien nicht angegriffen werden, und eine Härte besitzen, welche der des Diamants nahe liegt, gleich oder sogar grösser ist. Wir haben bereits im vorhergehenden mehrere Verfahren für die Darstellung von Siliciumcarbid[3]) angegeben und wollen jetzt eine neue ähnliche Verbindung, das Borocarbid, beschreiben.

Wöhler und Deville[4]) erwähnten im Jahre 1857 die Existenz einer Varietät von Bor, welche sie *diamantartiges Bor* nannten. Hampe[5]), welcher die Untersuchung davon wieder aufnahm, wies nach, dass man es mit einem Gemenge verschiedener Verbindungen zu thun hatte, welches hauptsächlich ein Boraluminium und ein Aluminiumborocarbid in reinem und krystallisiertem Zustande enthielt.

[1]) H. Moissan. Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion. *Comptes rendus* t. CXIX. p. 1172.

[2]) H. Moissan. Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé. *Comptes rendus*, t. CXVII. p. 423.

[3]) H. Moissan. Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé, *Comptes rendus*, t. CXVII. p. 425.

[4]) Woehler und Sainte-Claire-Deville. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LII p. 63, 1858.

[5]) Hampe. *Annalen der Chemie*. t. CLXXXIII. p. 75. 1876.

Joly[1]) konnte bei Untersuchungen neueren Datums über denselben Gegenstand, aus diesem Gemenge eine kleine Menge Borocarbid isolieren, welches, wie die Kohlenstoffbestimmung nach Behandlung mit Chlor ergab, der Formel B_6C entsprach.

Lässt man Bor auf Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens einwirken, so entstehen zwei Verbindungen; die eine ist stabil, während die andere durch das Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure angegriffen wird. Die erstere entspricht der Formel B_6C und soll in folgendem beschrieben werden.

Bildung. — Dieses Borocarbid kann entstehen:

1. Wenn man den elektrischen Bogen zwischen zwei Kohlen überspringen lässt, welche ein Gemenge von Borsäure und Aluminiumsilicat als Bindemittel enthalten. Dann ist es immer mit Siliciumcarbid verunreinigt.

2. Wenn man eine kleine Menge Bor in die Mitte eines elektrischen Bogens zwischen zwei Kohleelektroden bringt.

3. Wenn man im elektrischen Ofen reines Bor in einem kleinen bedeckten Kohletiegel auf 3000⁰ erhitzt.

4. Das Carbid entsteht auch in geschmolzenen Metallmassen, und zwar, wenn man im elektrischen Ofen in einem Kohletiegel ein stark borhaltiges Boreisen erhitzt; die geschmolzene Masse behandelt man hierauf mit Salzsäure und dann mit Königswasser und erhält einen schwarzen Rückstand, bestehend aus Graphit und Borocarbid.

Wurde zu diesem Versuch siliciumhaltiges Roheisen verwendet, so besteht der Rückstand nach der Behandlung mit den Säuren aus einem Gemenge von Borocarbid und Siliciumcarbid.

5. Bringt man ein Gemenge von Zuckerkohle und reinem Bor im elektrischen Ofen mit geschmolzenem Silber und Kupfer zusammen, so erhält man sehr deutliche Krystalle von Borocarbid.

1. *Darstellung durch direkte Vereinigung von Bor und Kohlenstoff.* — Man erhitzt in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen ein Gemenge von 66 Teilen amorphem Bor und 12 Teilen Zucker-

[1]) Joly. Sur le bore. *Comptes rendus*, t. XCVII. p. 456.

kohle mit einem Strom von 250—300 Ampères und 70 Volts. Die Reaktion ist in 6 oder 7 Minuten beendet.

Nach dem Erkalten des Tiegels findet man eine schwarze Masse vom Aussehen von Graphit mit glänzendem Bruch, welche Spuren von begonnenem Schmelzen zeigt. Nach längerer Behandlung mit rauchender Salpetersäure zerfällt die Substanz, und es hinterbleibt ein krystallinisches Pulver, welches man sechs mal der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salpetersäuremonohydrat unterwirft. Man wäscht mit Wasser und trocknet.

2. *Darstellung durch Lösung in Boreisen.* — Eisen verbindet sich leicht mit Bor unter Bildung bestimmter Boride, welche wir weiter oben beschrieben haben. Fügt man zu Eisen Bor und Kohlenstoff hinzu und erhitzt das ganze, so wie früher angegeben, im elektrischen Ofen, so entsteht eine Schmelze mit lebhaft glänzendem Bruch. Nach Behandlung mit Königswasser hinterbleibt ein Rückstand, welcher fast vollständig aus Borocarbid besteht. In diesem Falle sind die Krystalle schlecht ausgebildet; nach sechsmaliger Behandlung mit Kaliumchlorat enthalten sie keinen Graphit mehr, und die Analyse führt zur Formel B_6C.

Darstellung durch Lösung in Kupfer und Silber. — Da Eisen leicht einen grossen Überschuss von Bor auflöst, so suchten wir zu dieser Darstellungsmethode Metalle zu verwenden, welche beim Abkühlen keine bestimmten Verbindungen mit dem Metalloid bilden. Silber und besonders Kupfer ergaben die besten Resultate.

Borocarbid, welches aus Silber nach der Lösung des Metalles durch Salpetersäure erhalten wurde, zeigt grosse Reinheit, aber verworrene Krystallisation. Aus Kupfer erhält man sehr gut ausgebildete glänzende Krystalle.

Man stellt ein inniges Gemenge von Bor und Zuckerkohle in dem oben angegebenen Verhältnisse (66 T. Bor, 12 T. Kohle) her und bringt 15 g davon in einen Kohletiegel zusammen mit 150 g grober ganz reiner Kupferfeile.[1])

[1]) Man muss darauf achten, dass diese Kupferfeile keinen Sand enthält, welcher die Bildung von krystallisiertem Siliciumcarbid bewirken würde.

Man erhitzt 6 bis 7 Minuten mit einem Strom von 350 Ampères und 70 Volts. Wenige Augenblicke später findet man in dem Ofen eine hämmerbare, geschmolzene Metallmasse, welche das Aussehen von metallischem Kupfer, jedoch mit leicht geschwärzter Oberfläche besitzt.

Das Schmelzen geht sehr rasch von Statten; man kann leicht in drei Stunden die zur Gewinnung von ca. 200 g Borocarbid notwendige Menge Kupferklumpen erhalten.

Durch einfache Behandlung mit gewöhnlicher Salpetersäure kann man das Carbid in sehr gut krystallisierter Form gewinnen; es enthält nur mehr eine kleine Menge Graphit. Zur Entfernung desselben behandelt man 6—8 mal mit trockenem Kaliumchlorat und concentrierter Salpetersäure und hierauf einige Stunden mit kochender Schwefelsäure. Hernach digerirt man noch einmal mit dem Gemenge von Chlorat und Salpetersäure, wäscht mit Wasser und trocknet.

Eigenschaften. — Das Borocarbid gehört, wie schon weiter oben bemerkt, zu derselben Klasse von Verbindungen, wie das Siliciumcarbid. Wie dieses besitzt es grosse Beständigkeit und grosse Härte; das Borocarbid besteht aus schwarzen glänzenden Krystallen von der Dichte 2,51.

Chlor wirkt, wie Joly angegeben hat, unterhalb 1000° ohne Feuererscheinung ein. Es entsteht Chlorbor, und es hinterbleibt ein Rückstand von porösem, lebhaft glänzendem Kohlenstoff. Brom und Jod sind ohne Wirkung.

Erhitzt man es in Sauerstoff bei 500°, so entsteht keine Kohlensäure, bei 1000° jedoch verbrennt es langsam, schwerer als Diamant unter Bildung von Kohlensäure und eines schwarzen von geschmolzener Borsäure überzogenen Rückstandes.

Schwefel wirkt bei der Temperatur des weich werdenden Glases auf Borocarbid nicht ein, ebenso wenig Phosphor und Stickstoff bei 1200°. Die Verbindung wird von keiner Säure angegriffen, concentrierte Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäuremonohydrat oder ein Gemenge beider sind bei Siedehitze ohne Wirkung.

Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so tritt keine Reaktion ein, ebenso wenig mit concentrierten Lösungen von Jodsäure und Chromsäure.

Bei Dunkelrotglut wird es von geschmolzenem Kali und einem geschmolzenen Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat angegriffen.

Die merkwürdigste Eigenschaft des neuen Körpers ist seine ausserordentliche Härte; während man mit Siliciumcarbid nur mit Mühe Diamant polieren, aber nicht schleifen kann, war es uns möglich, einen Diamant mit Borocarbidstaub zu facettieren.

Der Körper ist sehr leicht zerreiblich; in einem neuen Stahlmörser kann man ihn zu feinem Staub zerreiben, mit Oel mischen und anstatt Diamantpulver auf einem Stahlrädchen zum Schleifen von Diamanten verwenden. Die Härte des Carbids erscheint geringer, als die des Diamanten, da die Einwirkung langsamer von Statten geht, die Flächen werden aber sehr schön und deutlich geschliffen. Dies ist neben Titancarbid der erste bestimmte Körper welcher auf Diamant einwirkt; seine Härte ist also viel grösser, als die von Siliciumcarbid.

Analyse. — Bestimmung von Kohlenstoff. — Den Kohlenstoff bestimmten wir nach zwei verschiedenen Verfahren:

1. Indem wir die Substanz mit Chlor behandelten, hierauf das Schiffchen im Wasserstoffstrom erhitzten und endlich den Kohlenstoff im Sauerstoffstrom verbrannten; das Gewicht der aufgefangenen Kohlensäure ergab den Gehalt an Kohlenstoff.

2. Eine gewogene Menge Carbid wird mit Bleichromat in grossem Überschuss vermischt und hierauf in einem Porzellanrohr stark erhitzt. Die Kohlensäure wird aufgefangen und gewogen.

Bestimmung von Bor. — Das Borocarbid wird in einem Platintiegel mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen; man nimmt die Schmelze mit Wasser auf, setzt Salpetersäure hinzu und be-

stimmt das Bor mit Methylalkokol und Kalk nach der Methode von Gooch[1]) mit Hülfe des früher beschriebenen Apparates.[2])

Wir erhielten folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	Theoretisch
Bor	84,57	84,19	84,52	84,62
Kohlenstoff	15,60	14,91	15,55	15,38

[1]) Gooch. Bestimmung von Borsäure. *American Journal* vol. IX. p. 23 1887.

[2]) H. Moissan. Sur le dosage du bore. *Comptes rendus*, t. CXVI. p. 1087.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Der eingangs dieses Werkes beschriebene elektrische Ofen gestattete uns, eine Reihe bisher ungelöst gebliebener Probleme in Angriff zu nehmen. Mit seiner Hülfe vermochten wir flüssiges Roheisen bei 3500° mit Kohlenstoff zu sättigen, und aus dieser Schmelze die Varietäten von Kohlenstoff mit der Dichte 3,5 zu erhalten.

Wir konnten so schwarze und durchsichtige künstliche Diamanten darstellen, letztere in regulären Oktaedern in Würfeln, in Stücken mit verworrener Krystallisation, in Tropfen, in Krystallen, die mit der Zeit zerfallen, teils durchsichtig und völlig klar, teils mit Flecken, wie man sie in der Natur antrifft. Diese Krystalle und Stücke sind zwar sehr klein, gleichen aber in allen Punkten, denen, welche man am Cap oder in Brasilien findet.

Wir waren in der Lage, nachzuweisen, dass bei gewöhnlichem Druck, Bor und Kohlenstoff vom festen in den gasförmigen Zustand übergehen, ohne vorher die flüssige Gestalt anzunehmen. Dagegen wird bei sehr starkem Druck Kohlenstoff flüssig, seine Dichte wächst, und er liefert den Diamant.

Mittelst des elektrischen Ofens konnten wir alle Formen des Kohlenstoffs in die bei 3000° und gewöhnlichem Druck stabile Modifikation d. i. in Graphit überführen. Nach der Erforschung der verschiedenen Graphitsorten wiesen wir nach, dass die Beständigkeit dieser Art Kohlenstoff von der Temperatur abhängt, bis zu welcher sie erhitzt worden war; endlich stellten wir die aufquellbare Form dar.

Indem wir die Grenze der Temperaturen, welchen wir die verschiedenen Körper im Laboratorium aussetzen können, weit hinausrückten, konnten wir neue physikalische Untersuchungen über Schmelzen und Verflüchtigung einiger einfacher und zusammengesetzter Körper in Angriff nehmen.

Wir haben mit Leichtigkeit Kalk, Magnesia, Molybdaen, Wolfram, Vanadin und Zirkonium zum Schmelzen gebracht. Mit einem stärkeren Bogen verflüchtigten wir grosse Mengen von Kieselsäure, Zirkonerde, Kalk, Aluminium, Kupfer, Gold, Platin, Eisen, Uran, Silicum, Bor und Kohlenstoff und erhielten so krystallisierte Metalloxyde.

Dank dieser Temperatursteigerung konnten wir einige Reaktionen ausdehnen, die wir bisher in Folge unserer ungenügenden Hülfsmittel für begrenzt hielten.

Im elektrischen Ofen werden die Carbonate von Baryum und Strontium in Kohlensäure und Baryt und Strontian zerlegt. Die bisher für unreduzierbar angesehenen Oxyde werden zersetzt. Wir haben Thonerde, Kieselsäure, die Oxyde der alkalischen Erden, die von Uran, Vanadin und Zirkonium mit Kohle reduziert. Die Reduktionen mit Kohle, welche im Gebläseofen schwer auszuführen waren, werden in unserem Apparat in wenigen Minuten erreicht; z. B. die Darstellung von Mangan, Chrom, Wolfram und Molybdaen. Da bei dieser hohen Temperatur die feuerbeständigen Metalle flüssig werden, lässt sich so die Einwirkung von Sauerstoff und Stickstoff besser vermeiden, und man kann dieselben in sehr reiner Form gewinnen. Freilich sind sie meist mit Kohlenstoff verbunden; es ist aber leicht möglich, sie durch eine Wiederholung des Schmelzprozesses zu affinieren und in gegossener Form zu erhalten; einige ritzen dann Glas nicht mehr und lassen sich mit der Feile bearbeiten.

Diese neuen Methoden können an grossen Massen verwertet werden. Sehr oft enthielten unsere Tiegel 1000 bis 1200 g zu reduzierendes Oxyd; unter diesen Verhältnissen wird die Ausbeute ziemlich bedeutend, und unsere Laboratoriumsproben wurden oft kilogrammweise erhalten. In Folge dessen war es uns möglich,

unter ganz neuen Bedingungen die Erforschung von Chrom, Mangan, Molybdaen, Wolfram, Uran, Vanadin und Zirkonium wieder aufzunehmen.

Verwendet man bei diesen Versuchen starke Ströme, so vermeidet man mitunter die Bildung von Verunreinigungen, welche bei dieser hohen Temperatur nicht bestehen können. Als Beispiel will ich die Darstellung von geschmolzenem Titan anführen, welches stickstofffrei erhalten wird bei Anwendung eines Stromes von 1200 Ampères und 70 Volts, während man mit einem Strom von 400 Ampères und 60 Volts nur Stickstofftitan gewinnt.

Unserer Ansicht nach werden diese Versuche zahlreiche Anwendungen gestatten. Unsere verschiedenen Darstellungsmethoden können leicht Eingang in die Praxis finden, und die Metallurgie kann daraus einen gewissen Nutzen ziehen.

Man darf nicht daran vergessen, dass diese feuerbeständigen Metalle, welche man im elektrischen Ofen so leicht erhält, auch in Form von Aluminiumlegierungen gewonnen werden können, wenn man ihre Sauerstoffverbindungen mit jenem Metall reduziert.

Diese Legierungen von Aluminium mit den feuerbeständigen Metallen können dazu dienen, den feuerbeständigen Körper in ein beliebiges Metall einzuführen, woraus man dann ohne Mühe das überflüssige Aluminium entfernen kann.

Dieses neue Verfahren zur Darstellung von Legierungen und der elektrische Ofen werden die Herstellung neuer Metallbäder unter ganz bestimmten Bedingungen ermöglichen.

Eine Anzahl dieser feuerbeständigen Metalle werden voraussichtlich interessante Legierungen liefern.

Mit Hülfe des elektrischen Ofens konnten wir die Erforschung mehrerer neuer Reihen krystallisierter Verbindungen in Angriff nehmen. Wir meinen die Bor-, Silicium- und Kohlenstoffverbindungen.

Diese Verbindungen haben sehr einfache Formeln; bei sehr hoher Temperatur entsteht meist nur eine einzige Verbindung. Die Chemie der hohen Temperaturen ist eine einfache Chemie.

Die Silicide sind Körper von grosser Härte; einige wie die von Bor und Titan vermögen auf weichen Diamant einzuwirken.

Einige geschmolzene Metalle wirken bei ihrer Siedetemperatur auf Kohlenstoff nicht ein, wie zum Beispeil Gold und Wismut.

Andere lösen Kohlenstoff bei hoher Temperatur und scheiden ihn vor ihrem Erstarren als Graphit wieder aus, so die Metalle der Platingruppe.

Eine grosse Zahl von Metallen endlich bildet mit Kohle bestimmte krystallisierte Verbindungen.

Diese Carbide lassen sich in zwei Klassen einteilen. Die erste enthält die Körper, welche Wasser in der Kälte zersetzen: die Carbide der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle, die Carbide von Aluminium, Beryllium, Cer, Lanthan, Thorium etc. Die zweite Klasse besteht aus den beständigen Carbiden z. B. denen von Chrom, Molybdaen, Wolfram und Titan.

Die durch kaltes Wasser zersetzlichen Carbide liefern, wie wir festgestellt haben, bald einen einzigen Kohlenwasserstoff von grosser Reinheit, wie Lithium, Calcium, Aluminium; bald ein Gemenge von Wasserstoff und Methan, wie Mangan; bald auch ein komplizierteres Gemenge von Acetylen, Methan, Aethylen und Wasserstoff. Die merkwürdigste Erscheinung aber bietet uns die Zersetzung der Carbide von Cer und Uran mit Wasser. Es entsteht nicht nur ein Gemenge von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, sondern auch eine bedeutende Menge flüssiger und fester Kohlenstoffe.

Diese neu entdeckten Reaktionen haben offenbar eine Hauptrolle bei der geologischen Entstehung der natürlichen Kohlenwasserstoffgasquellen, der Schiefer und des Petroleums gespielt. Mit ihrer Hülfe wird man vielleicht auch die Ausbrüche vulkanischer Natur erklären können, welche von kohlenstoffhältigen, gasförmigen, flüssigen und festen Auswürfen begleitet sind. Endlich müssen diese Carbide auch grosse Bedeutung bei den ersten feurigen Reaktionen besessen haben, welche an der Erdoberfläche stattgefunden haben.

Der Kohlenstoff aller unserer gegenwärtigen organischen Ver-

bindungen musste ursprünglich an Metalle im Form von Metallcarbiden gebunden sein. Es ist für uns wahrscheinlich, dass diese Verbindungen in den Gestirnen mit hoher Temperatur noch bestehen. Wir wollen hinzufügen, dass in derselben Periode der Stickstoff wohl in Form von Stickstoffmetallen gebunden war, während Wasserstoff wahrscheinlich in grosser Menge in freiem Zustande in einer komplizierten Gasatmosphäre vorhanden war, welche wenig Kohlenwasserstoffe und Cyanverbinderungen enthielt. Der elektrische Ofen scheint die Verhältnisse dieser entlegenen geologischen Epoche gut zu versinnlichen.

BIBLIOGRAPHIE

der Arbeiten Moissan's über den elektrischen Ofen.

In den „Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences" erschienene Arbeiten.

1892

Description d'un nouveau four électrique, t. CXV, p. 1031.
Action d'une haute température sur les oxydes métalliques, t. CXV, p. 1034.

1893

Sur la préparation du carbone sous une forte pression, t. CXVI, p. 218.
Étude de la météorite de Cañon Diablo, t. CXVI, p. 288.
Sur la présence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap, t. CXVI, p. 292.
Sur la préparation de l'uranium à haute température, t. CXVI, p. 347.
Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température, t. CXVI, p. 349.
Analyse des cendres du diamant, t. CXVI, p. 458.
Sur quelques propriétés nouvelles du diamant, t CXVI. p. 460.
Sur un four électrique (en collaboration avec M. Violle), t. CXVI, p. 549.
Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant, t. CXVI, p. 608.
Sur la volatilisation de la silice, de la zircone et sur la réduction de ces composés par le charbon, t. CXVI, p. 1222.
Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires; *tungstène, molybdène, vanadium*, t. CXVI, p. 1225.

Recherches sur le fer d'Ovifak; t. CXVI, p. 1269.

Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique, t. CXVI, p. 1429.

Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé, t. CXVII, p. 423.

Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé, t. CXVII, p. 425.

Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles, t. CXVII, p. 679.

1894

Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant, t. CXIII, p. 320.

Carbure de calcium cristallisé, propriétés de ce nouveau corps, t. CXVIII, p. 501.

Détermination de la densité de la magnésie fondue, t. CXVIII, p. 506.

Préparation et propriétés du borure de carbone, t. CXVIII, p. 556.

Étude des carbures cristallisés de baryum et de strontium, t. CXVIII, p. 683.

Impuretés de l'aluminium industriel, t. CXIX, p. 12.

Préparation du carbure d'aluminium cristallisé, t. CXIX, p. 16.

Nouvelles recherches sur le chrome, t. CXIX, p. 185.

Sur la vaporisation du carbone, t. CXIX, p. 776.

Réduction de l'alumine par le carbone, t. CXIX, p. 423.

Études des différentes variétés de graphite, t. CXIX, p. 976.

Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion, t. CXIX, p. 1172.

Étude des graphites du fer, t. CXIX, p. 1245.

1895

Préparation au four électrique de graphites foisonnants, t. CXX, p. 17.

Préparation et propriétés du borure de fer, t. CXX, p. 173.

Préparation et propriétés du titane, t. CXX, p. 290.

Préparation et propriétés du molybdène pur fondu, t. CXX, p. 1320.

Réduction de la silice par le carbone, t. CXX, p. 1393.

Sur un échantillon de carbon noir du Brésil, t. CXXI, p. 449.

Étude de quelques météorites, t. CXXI, p. 483.

Étude du graphite extrait d'une pegmatite, t. CXXI, p. 538.

Étude de quelques variétés de graphite, t. CXXI, p. 540.

Action du silicium sur le fer, le chrome et l'argent, t. CXXI, p. 621.

Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse, t. CXXI, p. 794.

Analyse de l'aluminium et de ses alliages, t. CXXI, p. 851.

1896

Étude du carbure d'uranium, t. CXXII, p. 274.
Préparation et propriétés du carbure de cérium, t. CXXII, p. 357.
Sur le carbure de lithium, t. CXXII, p. 362.
Sur le carbure de manganèse, t. CXXII, p. 421.
Étude des borures de nickel et de cobalt, t. CXXII, p. 424.
Sur les carbures d'yttrium et de thorium, t. CXXII, p. 573 (en collaboration avec M. ETARD).
Sur un nouveau carbure de zirconium, t. CXXII, p. 651 (en collaboration avec M. LENGFELD).
Préparation et propriétés de l'uranium, t. CXII, p. 1088.
Étude de la fonte et du carbure de vanadium, t. CXXII, p. 1297.
Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages d'alumininm, t. CXXII, p. 1302.
Sur la formation des carbures d'hyorogène gazeux liquides et solides par l'action de l'eau sur les carbures métalliques. — Classification des carbures, t. CXXII, p. 1462.
Recherches sur le tungstène, t. CXXIII, p. 13.
Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium, t. CXXIII, p. 16.
Étude du carbure de lanthane, t. CXXIII, p. 148.
Sur quelques expériences relatives à la préparation du diamant, t. CXXIII, p. 206.
Étude du diamant noir, t. CXXIII, p. 210.
Étude des sables diamantifères du Brésil, t. CXXIII, p. 277.

In den „Annales de chimie et de physique" erschienene Arbeiten.

1895

Action d'une haute température sur les oxydes métalliques, 7e série, t. IV, p. 136.
Sur quelques modèles nouveaux de fours électrique à réverbère et à électrodes mobiles, 7e série, t. IV, p. 365.

1896

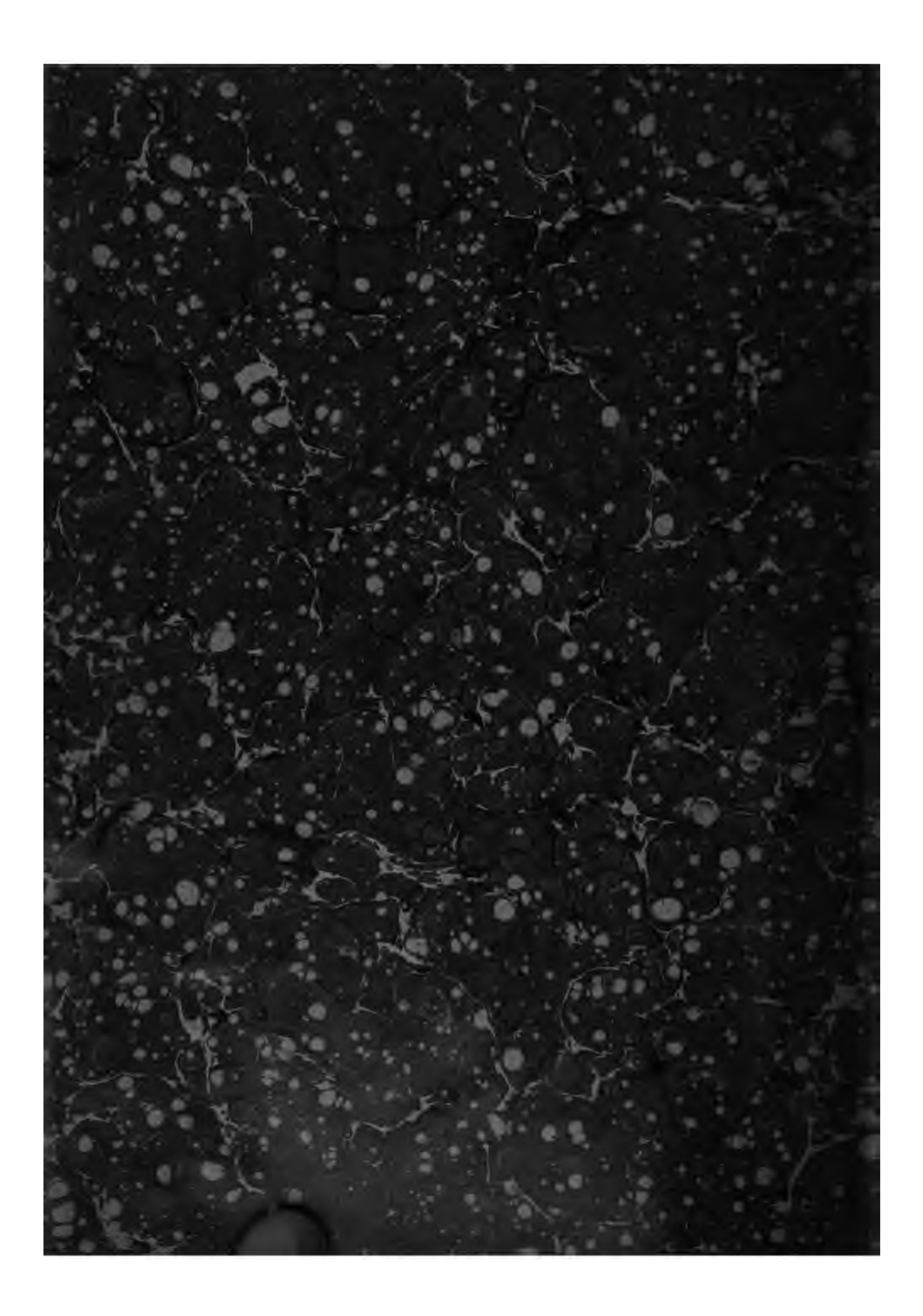
Recherches sur les différentes variétés de carbone (premier mémoire. Étude du carbone amorphe, 7e série, t. VIII, p. 289.

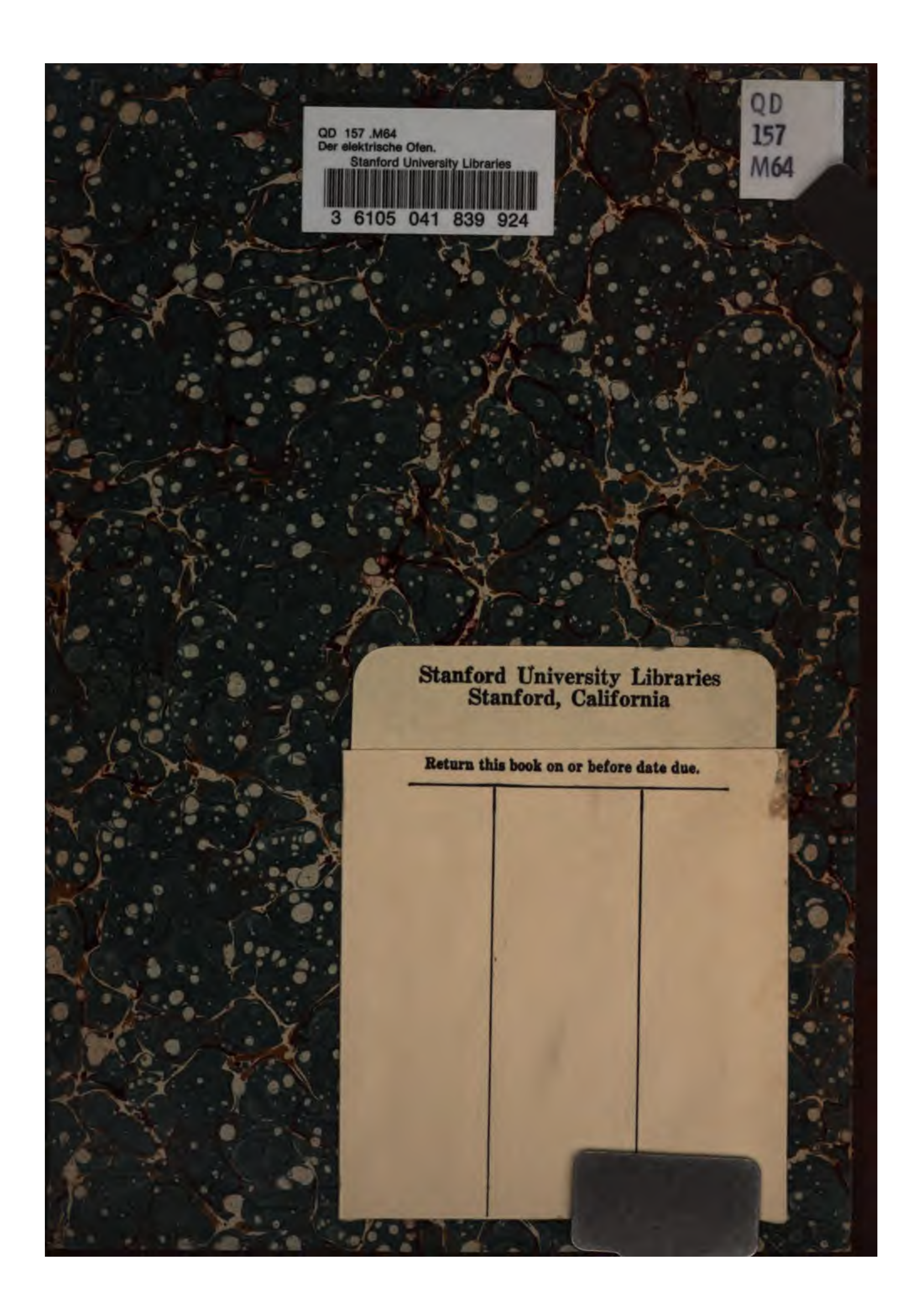
Recherches sur les différentes variétés de carbone (deuxième mémoire). Étude du graphite, 7e série, t. VIII, p. 306.
Recherches sur les différentes variétés de carbone (troisème mémoire). Reproduction du diamant, 7e série, t. VIII, p. 466.
Préparation du chrome pur au four électrique, 7e série, t. VIII, p. 559.
Recherches sur le tungstène, 7e série, t. VIII, p. 570.
Sur la volatilisation de quelques corps réfractaires, 7e série, t. VIII, p. 133.
Préparation et propriétés du titane, 7e série, t. IX, p. 229.
Préparation et propriétés du molybdène pur fondu, 7e série, t. IX, p. 238.
Préparation et propriétés des carbures alcalino-terreux cristallisés, 7e série, t. IX, p. 247.
Préparation et propriétés de l'uranium, 7e série, t. IX, p. 264.
Étude de quelques borures, 7e série, t. IX, p. 264.
Sur la préparation du manganèse au four électrique, 7e série, t. IX, p. 286.
Étude de quelques composés du silicium, 7e série, t. IX, p. 289.
Sur la préparation du silicium au four électrique, 7e série, t. IX, p. 300.
Étude de quelques carbures métalliques décomposables par l'eau froide, 7e série, t. IX. p. 302.
Recherches sur l'aluminium, 7e série, t. IX, p. 337.

INHALTS-VERZEICHNIS.

DRUCKFEHLER-VERZEICHNIS.

Seite 42 Zeile 3 von oben statt „*Seite 154*“ lies „*Seite 145*“.
Seite 71 Zeile 11 von unten statt „*von mehr als oft*“ lies „*von oft mehr als*“.
Seite 109 Zeile 13 von unten statt „*innen*“ lies „*immer*“.





QD 157 .M64
Der elektrische Ofen.
Stanford University Libraries
3 6105 041 839 924
QD
157
M64
Stanford University Libraries
Stanford, California
Return this book on or before date due.

